This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

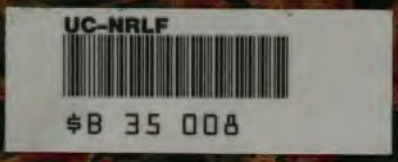
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

QD
321
W5



YC 21562

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
GIFT OF
Hall Linn
Class

Über die

gewichtsanalytische Stärkebestimmung

in

Kartoffeln, Mehl und Handelsstärke.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Heinrich Witte,

Nahrungsmittelchemiker und Apotheker, Assistent am chemischen Institut der Universität Halle,
aus Merseburg.

Halle a. S. 1904.

Druck der kgl. Universitätsdruckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Meinen teuren Eltern.

152969

Vorliegende Arbeit wurde in der Hauptsache ausgeführt im praktischen Teil im Versuchs-Laboratorium des landwirtschaftlichen Instituts der Universität Halle unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Baumert und im theoretischen Teil vollendet im chemischen Institut derselben Universität mit freundlicher Unterstützung des Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. Volhard.

Es sei mir gestattet, beiden Herren, meinen hochverehrten Lehrern, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhalt.

Seit

1. Einleitung . . . . . .
2. Gewichtsanalytisches Stärkebestimmungs-Verfahren für Kartoffeln, Mehl und Handels-Stärke 2
3. Die Resultate 2
4. Kritik der Resultate 3

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

1. Einleitung.

Eine genaue direkte Bestimmung der Stärke ist seit langer Zeit als lebhaftes Bedürfnis empfunden worden. Das beweist am besten die große Zahl der verschiedensten Vorschläge, die in der Litteratur zur Stärkebestimmung gemacht worden sind, das Für und Wider, das jede neue Veröffentlichung hervorruft; und so halte ich es für angebracht, meiner Arbeit eine kurze Skizze der wichtigsten Arbeiten auf diesem Gebiete während der letzten Jahrzehnte als Einleitung vorauszuschicken. Dieselbe soll weniger eine historische Entwickelung bringen, als vielmehr die verschiedenen Vorschläge nach den Gesichtspunkten gemeinsamer Prinzipien zusammengefaßt darstellen. Aus der kritischen Betrachtung der so sich ergebenden Gruppen werden dann die Grundgedanken meiner Arbeit abzuleiten sein.

Von der Ermittelung des Trockensubstanz- und Stärkemehlgehaltes in Kartoffeln aus dem spezifischen Gewichte derselben[1]) mittels der von Märcker, Behrend und Morgen berechneten Tabelle will ich hier ganz absehen. Es ist dies eine sehr rohe Methode, bei der nach Saare noch immer eine Ungenauigkeit von mindestens $\pm$ 2 % herrscht, und außerdem wenigstens 1,5 % für Zucker abzuziehen sind, so daß das Resultat meist erheblich zu hoch ausfällt. Es mag diese Methode als technische Qualitätsprobe von einer gewissen praktischen Bedeutung sein, auf Wissenschaftlichkeit aber kann sie keinen Anspruch machen[2]).

Ähnlich verhält es sich mit den Methoden, die auf mechanischer Isolierung des Stärkemehles beruhen. Beim Auswaschen des Stärkemehles über feiner Gaze (Apparat von Günther für Kartoffeln) werden z. B. in Kartoffeln von 21 % Stärkemehl nur 14 bis 15 % gefunden, da der Rest in unaufgeschlossenen Zellen auf dem Gazesiebe verbleibt. Wie diese sogenannte Rendementmethode als technische Ausbeuteprobe nur höchst ungenaue Resultate gibt[3]), so kann auch das Verfahren von M. Fischer[4]), welches auf das Prinzip der direkten Wägung des mechanisch isolierten Stärkemehles gegründet ist, nicht als wissenschaftlich brauchbar bezeichnet werden. Fischer läßt aus einem feinen Brei der Substanz das Stärkemehl über einem Glaswollfilter auswaschen und nach dreimaliger Dekantation mit Wasser auf einem gewogenen Filter

---

[1]) Apparate von Berg, von Lüdersdorff, Balling und Holdefleiß, von Stohmann.

[2]) Vergl. landwirtschaftliche Versuchsstation. 1880, 24, 143.

[3]) Vergl. L. von Wagner, Die Stärkefabrik. 1876.

[4]) Frühling's Landwirtschaftliche Zeitung, 1898, 152, 176, 216.

sammeln. Da aber naturgemäß nicht alle Stärke aus dem Brei ausgewaschen werden kann, so läßt er die gefundene Stärkemenge mit dem von ihm experimentell ermittelten Faktor 1,28 multiplizieren, natürlich ohne dadurch das Verfahren zu einem genauen zu machen. Autor bezeichnet daher selbst dies Verfahren als das rohere, im Gegensatz zu einem genaueren, welches er auf direkte Inversion des feinen Breis mit nachfolgender Dextrosebestimmung gründet.

Außer der mechanischen ist auch die chemische Isolierung des Stärkemehles versucht worden. Eine indirekte Bestimmung auf diesem Wege, wohl die älteste, stammt von Dragendorff[1]). Nach ihm soll die Substanz mit alkoholischer Kalilauge extrahiert werden. Der hierbei verbleibende Rückstand von Cellulose und Stärkemehl wird gewogen; nach Entfernung der Stärke durch Salzsäure oder Malzauszug wird der aus Cellulose bestehende Rückstand zurückgewogen. Das Verfahren kann nicht genau sein, weil einerseits Stärke in unaufgeschlossenen Zellen zurückbleiben, andrerseits Cellulose durch die Digestion mit Salzsäure angegriffen werden kann.

Eine direkte Bestimmung auf demselben Wege hat Lindet[2]) angegeben. Er will das Stärkemehl durch Behandeln der Substanz mit salzsaurer Pepsinlösung isolieren und, nach dem Auswaschen durch ein Säckchen von feiner Seide, auf einem gewogenen Filter sammeln. Dieser Vorschlag hat jedoch lebhaften Widerspruch erfahren und mit Recht, da sich die Stärke schwerlich quantitativ aus dem Seidensäckchen wird auswaschen lassen; vor allem aber, weil die Stärke selbst durch die salzsaure Pepsinlösung wird angegriffen werden.

Die heute noch gebräuchlichsten Methoden der Stärkebestimmung laufen nun darauf hinaus, die Stärke durch Inversion in Zucker überzuführen und sie indirekt aus der reduzierten Kupfermenge zu berechnen. Hierfür sind die zahlreichsten Vorschläge gemacht worden.

Die älteste, noch gebräuchliche dieser Methoden ist wohl die der direkten Inversion von Sachsse[3]), welche von Liebermann[4]) derart modifiziert worden ist, daß die fein gemahlene Substanz mit 200 ccm Wasser und 15 ccm 25 %-iger Salzsäure $2^1/_2$ Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt wird. Die das Inversionsprodukt enthaltende Flüssigkeit wird nach dem Abkühlen mit Natronlauge annähernd neutralisiert und auf 500 oder 1000 ccm aufgefüllt. In einem aliquoten Teil hiervon wird der Zucker mit Fehling'scher Lösung nach Allihn bestimmt. — Selbstverständlich muß, wie bei allen diesen Inversionsmethoden, der ursprünglich vorhandene Zucker in einem kalt bereiteten, wässerigen Auszuge für sich bestimmt und in Abzug gebracht werden, um einigermaßen richtige Stärkewerte zu erhalten.

Bei dieser direkten Inversion ergeben sich jedoch immer noch zu hohe Resultate, weil leicht Cellulose und Pektinstoffe ebenfalls invertiert werden. Stumpf und Delbrück[5]) lösen deshalb die Stärke mit Wasser unter Druck bei 130 bis 140°, filtrieren heiß und invertieren sie im Filtrate.

M. Märcker hat jedoch gefunden, daß beim Filtrieren oft Stärke unlöslich wieder ausgeschieden wird, so daß zu niedrige Resultate dabei herauskommen. Nach

---

[1]) Chemisches Centralblatt 1864, 640.
[2]) Zeitschr. für angew. Chem. 1898, 166.
[3]) Chem. Centralblatt 1877, 732.
[4]) Saare, Die Fabrikation der Kartoffelstärke 1897, 491.
[5]) Böckmann, Techn. Anal. 2, 373.

ihm sind auch die Resultate nach Sachsse falsch, weil durch die zu große Menge Salzsäure und durch zu langes Erhitzen ein Zuckerverlust eintreten soll[1]). Soxhlet findet nach Sachsse ebenfalls zu wenig Zucker für die Stärke, weil die Menge des Gesamtzuckers bei Anwendung von Hochdruck vergrößert wird, da Stoffe vorhanden sind, die mit Säuren unter Hochdruck Zucker liefern[2]).

Märcker und Morgen[3]) verkleistern daher die Stärke mit Wasser, verflüssigen sie mit Malzauszug bei 70°, erhitzen nach Zusatz von etwa 0,1 %-iger Weinsäurelösung 1/2 Stunde lang bei 3 Atmosphären Druck, lösen nochmals mit Malzauszug bei 70°, filtrieren kalt, invertieren mit Salzsäure und bestimmen die Dextrose nach der annähernden Neutralisation mit Kalilauge gewichtsanalytisch nach Allihn oder maßanalytisch nach Soxhlet. Daneben wird im wässerigen Auszuge der Zucker selbst bestimmt und in Abzug gebracht.

Zum Aufschließen der Substanz empfahl übrigens auch P. Zipperer[4]), die Lösung im Druckkessel von Soxhlet durch dreiundeinhalbstündiges Erhitzen bei 140 bis 150° zu bewirken.

O. Reinke[5]) gibt eine Vorschrift ohne und eine mit Anwendung von Hochdruck an. Nach der ersteren wird die Substanz mit Wasser aufgekocht und nach dem Abkühlen auf 62,5° mit Diastase (nach Lintner's Vorschrift bereitet) 1 Stunde lang bei dieser Temperatur verzuckert. Die Lösung wird auf ein bestimmtes Volum aufgefüllt, mit Salzsäure invertiert, und der Zucker durch Kupferreduktion bestimmt. Dieser Vorschrift entspricht der Vorschlag von Amthor[6]) zur Stärkebestimmung in der Wurst, wonach die mit Äther entfettete Probe mit Wasser gekocht, die Stärkelösung mit Diastase digeriert und nach der Inversion als Glykose bestimmt werden soll.

Das Hochdruckverfahren von Reinke[7]) besteht darin, daß die Substanz unter Zusatz von 1 %-iger Milchsäure im Dampftopf von Soxhlet 2 1/2 Stunden bei 3 1/2 Atmosphären Druck erhitzt wird (event. ohne Dampftopf, im Ölbade in Lintner'schen Druckflaschen). Die Lösung wird invertiert und der Zucker wie oben bestimmt.

Beide Verfahren bringt Reinke nebst der direkten Inversion später nochmals in Vorschlag[8]) und bemerkt dabei, daß die Hochdruckmethode die besten Resultate liefere. Natürlich muß auch hier der Zucker gesondert bestimmt und in Abzug gebracht werden.

Das Hochdruckverfahren von Reinke ist neben der direkten Inversion nach Liebermann auch von Saare[9]) aufgenommen; beide Methoden werden im Laboratorium des Vereins der Stärkeinteressenten Deutschlands angewandt. Dieselbe Form des Hochdruckverfahrens hat Saare später nochmals veröffentlicht[10]).

---

[1]) Wochenschr. für Brauerei. 1885, 191.
[2]) Wochenschr. für Brauerei. 1885, 193.
[3]) Märcker, Handbuch der Spiritusfabrikation 1886, 94.
[4]) Repert. d. analyt. Chem. 1886, 700.
[5]) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1887, 117.
[6]) Böckmann, Techn. Anal. 2, 627.
[7]) a. a. O.
[8]) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1891, 332.
[9]) Saare, Die Fabrikation der Kartoffelstärke, 1897, 491.
[10]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 163.

E. J. Lintner und G. Düll[1]) erhitzen 3 Stunden lang bei 3½ Atmosphären, um die Substanz aufzuschließen, resp. die Stärke in Lösung zu bringen. Sie meinen aber, daß die Methode von Märcker „immer noch die beste der uns zur Verfügung stehenden Methoden" sei.

In einer Kritik der bestehenden Verfahren sagen H. W. Wiley und W. H. Krug[2]), daß die auf Hydrolyse unter Druck mittels Wasserdampfes beruhenden Methoden der Gefahr der Karamelbildung unterliegen, die jedoch durch Zufügen einer kleinen Menge einer organischen Säure (Milchsäure, Salicylsäure) vollkommen vermieden werden könne. Bei Anwendung verdünnter organischer Säuren werden jedoch die Pentosen der Cerealien und ihrer Produkte beträchtlich hydrolysiert und in Zucker verwandelt, wodurch die reduzierte Kupfermenge und damit der scheinbare Gehalt an Stärke vermehrt wird. Es muß daher eine Korrektur der Resultate durch Bestimmung der Pentosen ausgeführt werden.

Dasselbe betont E. J. Lintner[3]) bei der Vergleichung der beiden in den „Vereinbarungen"[4]) aufgenommenen Methoden, des Diastase-Hochdruckverfahrens und der Stärkebestimmung nach Mayrhofer (siehe unten). Sie liefern nach Lintner verschiedene Werte und sind daher scharf auseinander zu halten. Bei der Veröffentlichung von Stärkebestimmungen wünscht Autor deshalb, daß stets das Verfahren angegeben werde. Die erwähnten Differenzen sind bedingt durch die bei der Aufschließung mittels Hochdruckes in Lösung gehenden Pentosane. Nach Abzug derselben von den nach verschiedenen Methoden erhaltenen Rohstärkewerten ergeben sich verhältnismäßig wenig differierende, korrigierte Werte. Wenn es sich darum handelt, einen dem wahren Stärkegehalte möglichst angenäherten Wert zu erzielen, so dürfte es sich nach Lintner empfehlen, die Aufschließung und Invertierung der Stärke in einer Operation durch Behandlung des Rohmaterials nach Sachsse vorzunehmen und die in der Lösung ermittelte Pentosanmenge entsprechend in Abzug zu bringen.

Auch A. L. Winton[5]) meint, daß die direkte Verzuckerung nach Sachsse das einfachste und sicherste Verfahren sei.

Zur Kritik des Hochdruckverfahrens nach Lintner bemerkt H. Schreib[6]), daß bei dieser Methode Differenzen von etwa 1 % gefunden werden, obwohl sie nach ihm noch die am besten übereinstimmenden Resultate gibt. Immerhin sei die Methode etwas umständlich und erfordere große Aufmerksamkeit und viel Zeit. Bei der Inversion werde Gummi und Zucker als Stärke gefunden, woraus sich die Notwendigkeit einer Korrektur ergäbe, bei der natürlich Fehler nicht ausgeschlossen sind.

Unzweifelhaft ist also bei allen vorstehenden Methoden, die auf Inversion und Kupferreduktion hinauslaufen, eine Korrektur erforderlich und damit eine notwendige Fehlerquelle gegeben. Auch die Umrechnung der Dextrose auf Stärke ist nicht ganz ohne Zweifel. Soxhlet gibt hierfür statt des theoretischen Faktors 0,9, welcher die bei der üblichen Stärkebestimmung durch stickstofffreie Extraktstoffe bedingten Fehler

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 537.

[2]) Journ. Amer. Soc. 1898, **20**, 253.

[3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 725.

[4]) Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung der Nahrungsmittel etc. für das deutsche Reich, 1. Band.

[5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 273.

[6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 694.

ausgleichen soll, den Faktor 0,94 an. Dieser soll aber nach Lintner und Düll[1]) nur überall da angewendet werden, wo die Stärke durch Inversion bei Abwesenheit stickstofffreier Extraktivstoffe bestimmt werden soll. Genannte Autoren haben noch speziell für Kartoffelstärke den Faktor 0,938 ermittelt.

G. Baumert[2]) kommt zu dem Schlusse, daß die üblichen, auf Invertierung der Stärke beruhenden Methoden in der Neuzeit, anstatt durch die fortschreitende Forschung vereinfacht zu werden, noch umständlicher geworden sind durch die jetzt unumgänglich erscheinende Rücksichtnahme auf die Pentosane (vergl. oben), so daß es zur Erzielung eines dem wahren Stärkegehalte möglichst angenäherten Stärkewertes nach Lintner erforderlich ist, neben der Stärkewertbestimmung nach Sachsse eine besondere Pentosanbestimmung nach dem Phloroglucid-Verfahren von Tollens[3]) auszuführen und von dem Stärkewerte einen dem Pentosangehalte entsprechenden Betrag in Abrechnung zu bringen.

Um das Verfahren zu vereinfachen, besonders um die Kupferreduktion zu umgehen, hat man schon vor einiger Zeit versucht, die Polarisation zu Hilfe zu nehmen, obwohl auch dadurch, wie sich zeigen wird, die genannten Schwierigkeiten nicht beseitigt werden.

E. und W. T. Jones[4]) haben Marantastärke verkleistert und durch einstündiges Behandeln mit Diastase verzuckert. Die Zuckerlösung haben sie aufgekocht, filtriert, und das Filtrat polarisiert. Vom Resultat haben sie den Drehungswert für Maltose und Dextrin abgezogen.

Sodann hat A. Baudry[5]) ein polarimetrisches Verfahren für Kartoffeln angegeben. Danach wird das Normalgewicht der Substanz mit 80 bis 90 ccm Wasser und 0,5 g Salicylsäure oder Benzoesäure 40 bis 50 Minuten lang gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit 1 ccm Ammoniak versetzt. Das Gemisch wird auf 200 ccm aufgefüllt und filtriert. Das Filtrat, welches lösliche Stärke und Dextrin enthalten soll, wird polarisiert.

Saare[6]) hat dies Verfahren auf Handelsstärke ausgedehnt, äußert aber Bedenken bezüglich seiner Genauigkeit. Darauf ist es in demselben Wortlaut noch einmal von E. Deltour[7]) unter Zufügung von näheren Vorschriften für die Methode selbst, sowie speziell für Kartoffeln veröffentlicht worden.

Zu erwähnen ist ferner die Arbeit von J. Effront[8]) über die polarimetrische Bestimmung der Stärke in Getreidearten. Effront hat die ältere Methode von Dubrunfaut, nach welcher die Stärke mit konzentrierter Salzsäure verrieben, die Lösung verdünnt und polarisiert wurde, erheblich verbessert. Nach der älteren Methode werden 3 g Mehl, mit Äther entfettet, in einem Mörser mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure gemischt. Die Mischung wird mit Wasser auf 100 ccm verdünnt, von der Lösung werden 75 ccm genau neutralisiert und auf die Hälfte eingedampft. Die wieder auf 75 ccm verdünnte Lösung wird polarisiert und der Glukosewert berechnet.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 537.
[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, Heft 43.
[3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 40 u. 194.
[4]) Analyst. 1887, 163.
[5]) Journ. distill. franc. 1891. — Chem. Centralbl. 1892, **2**, 339 u. 509.
[6]) Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1892, 41. — Chem. Centralbl. 1892, **2**, 639.
[7]) Bull. acc. Belg. chim. 1893, **6**, 159; Chem. Centralbl. 1893, **1**, 590.
[8]) La Bière 1896, 145; Bull. Soc. chim. **47**, 5.

Vom Rest der Lösung werden 5 ccm mit Fehling'scher Lösung titriert; das Ergebnis wird von der Gesamtglukose abgezogen und aus der Differenz die Stärke berechnet.

Die verbesserte Methode ist die folgende. Die Substanz wird mit Malzaufguß verzuckert und die Lösung polarisiert. Das Resultat gibt den Dextrosewert für Dextrin und Stärke an. Sodann wird die Flüssigkeit mit Ammoniak erhitzt, mit unterchlorigsaurem Natrium behandelt und mit Salzsäure angesäuert. Darauf wird wieder polarisiert, wobei der Dextrosewert des Dextrins gefunden wird, da die genannten Agentien die Maltose zerstören sollen. Aus den Ergebnissen läßt sich dann die Stärke berechnen.

Ein weiteres Polarisationsverfahren hat Guichard[1]) angegeben. Die Substanz wird durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure verzuckert, mit Kohle entfärbt und die Lösung polarisiert. Oder man kocht zuerst mit Oxalsäurelösung, um die Lösung der Cellulose zu verhindern, und verfährt dann wie oben angegeben.

Auf die polarimetrischen Methoden von H. Weller[2]) für Fleischwaren und von Dowzard[3]) für Mehl will ich hier nur hinweisen, da sie nichts wesentlich Neues bringen und wohl kaum über das Stadium eines Vorschlages hinausgekommen sein dürften.

Über die Polarisationsverfahren urteilen H. W. Wiley und W. H. Krug[4]) folgendermaßen. Alle bisher beschriebenen Methoden zur Stärkebestimmung mittels Polarisation, sei es in Form von löslicher Stärke oder von daraus hergestellter Dextrose, geben zu schweren Irrtümern Anlaß, die den Vorteil der schnellen Ausführbarkeit illusorisch machen, da selbst bei der Anwendung von verdünnten organischen Säuren die Pentosen beträchtlich hydrolysiert und verzuckert werden.

Besonders beachtenswert aber und von genanntem Mangel frei scheint mir noch der Versuch von D. Crispo[5]) zu sein, die Polarisation in alkalischer Lösung auszuführen. Autor weist darauf hin, daß Kalilauge mit Stärke eine vollständige und beständige Lösung gibt, die beim Filtrieren durch Tierkohle nicht mehr verändert wird als Zuckerlösung. Nach ihm werden 3,391 g Mehl (10,1732 = Normalgewicht für deutsche Saccharimeter) mit Wasser angerührt und die Flüssigkeit in einen auf 200 ccm geaichten Kolben gespült. Es werden 50 ccm 6 %-iger Kalilauge zugegeben und die Mischung zu Dreiviertel des Kolbeninhaltes aufgefüllt. Sodann läßt man die Flüssigkeit eine Stunde lang auf dem siedenden Wasserbade unter öfterem Umschütteln stehen, füllt nach dem Abkühlen zur Marke auf und filtriert durch Tierkohle bis zur Klärung. Das Filtrat wird im 20 cm-Rohr polarisiert und das Resultat mit 6 multipliziert. Dasselbe gibt die wasserfreie Stärke in Prozenten an.

Die Methode soll allerdings nur für Mehl brauchbar sein. Bei anderen Substanzen stellt sich eine Fehlerquelle heraus, da Kalilauge auf Gluten und andere stickstoffhaltige Substanzen unter Bildung linksdrehender Produkte einwirkt. Nach meiner Auffassung ließe sich dieser Übelstand vielleicht heben, wenn man die Stärke unter

---

[1]) Bull. Soc. chim. **7**, 554.

[2]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1896, **3**, 430; Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungsmittel etc. 1898, **1**, 167.

[3]) Chem. News. 1898, **77**, 107.

[4]) Journ. Amer. chem. Soc. 1898, **20**, 253; Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 445.

[5]) Annal. appl. 1899, 289; Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1899, 42; Annal. chim. analyt. 1899, **4**, 548; Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungsm. etc. 1900, **3**, 548.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Hochdruck löst[1]), zur Trennung von der stickstoffhaltigen Substanz abfiltriert und als Stärkenatrium mit Alkohol fällt, wobei Zucker in Lösung bleibt. Das Stärkenatrium wäre nach dem Auswaschen wieder mit Salzsäure kalt zu zerlegen und die bis zur neutralen Reaktion ausgewaschene Stärke weiter zu behandeln wie oben angegeben.

Ich hoffe diesen Gedanken noch praktisch ausführen zu können. Einstweilen muß ich dem Urteil von G. Baumert[2]) beipflichten, daß die polarimetrischen Methoden in ihrer Anwendung auf pflanzliche Rohstoffe noch soviel zu wünschen übrig lassen, daß sie bis jetzt nicht in allgemeinen Gebrauch gekommen sind.

Nachdem man erkannt hatte, daß die alkalischen Erden mit Stärke unlösliche Niederschläge bilden, hat man auch versucht, hierauf Methoden zur Bestimmung der Stärke zu gründen.

Im Anschluß an die Beobachtung von Zulkowsky[3]), daß Barytwasser mit Stärke einen unlöslichen Niederschlag gibt, hat A. von Asboth[4]) gefunden, daß derselbe die konstante Zusammensetzung $BaO\,C^{24}H^{40}O^{20}$ (mit 19,10 % BaO) besitzt. Die Barytstärke wird auch von verkleisterter Stärke gebildet und ist in überschüssigem Barytwasser sowohl wie in verdünntem Alkohol unlöslich. Die Bestimmung soll in folgender Weise geschehen.

Ungefähr 1 g Stärke wird in einem auf 250 ccm geaichten Kolben mit etwa 150 ccm Wasser unter öfterem Umschütteln durch einhalbstündiges Erhitzen auf dem siedenden Wasserbade verkleistert. Zu der noch warmen Flüssigkeit läßt man aus einer Bürette 50 ccm eines mindestens 0,3-normalen Barytwassers fließen. Man verschließt den Kolben und schüttelt zwei Minuten lang gut durch. Darauf wird mit 45 %-igem Alkohol bis zur Marke aufgefüllt und nach dem Abkühlen das fehlende Volum mit Alkohol ergänzt. Die Flüssigkeit wird gemischt und zum Absetzen beiseite gestellt. Es werden nun 10 ccm des Barytwassers mit $^n/_{10}$-Normalsalzsäure unter Verwendung gut ausgekochten Wassers titriert. Nach etwa zehn Minuten langem Stehen werden von der klaren Lösung aus dem Kolben 50 ccm abpipettiert und unter Zusatz von Phenolphtalein mit $^n/_{10}$-Normalsalzsäure zurücktitriert. Die Differenz der beiden Titrationen mit ($5 \times 0{,}0324$) multipliziert, ergibt die Stärkemenge in Grammen.

Vorstehende Methode nimmt auf den ersten Blick ohne Zweifel für sich ein. Sie hat aber bei näherer Prüfung lebhaften Widerspruch erfahren, da die Resultate, resp. ihre Genauigkeit bei reiner Stärke vielleicht ausreichend, sonst aber sehr fraglich ist. Wenn von Asboth[5]) sagt: „Gewöhnlich wird bei Getreideanalysen auch ein Gehalt von bis zu 4 % Zucker angegeben. Da Zucker durch Barytwasser nicht gefällt wird, und da ein wässeriger Auszug der vorliegenden Probe Fehling's Lösung nicht reduziert, so ist das Vorhandensein von Zucker unwahrscheinlich", — so klingt diese Behauptung selbst so unwahrscheinlich, daß man die scharfe Kritik durchaus versteht, welcher die Methode von Asboth unterzogen worden ist.

So bezeichnet sie C. Monheim[6]) als ganz unbrauchbar für Getreidekörner.

---

[1]) Vergl. meine Methode (siehe unten).
[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, Heft 43.
[3]) Wagner, Jahresbericht, 1878, 753.
[4]) Repert. d. analyt. Chem. 1887, 7, 299; Chem.-Ztg. 1887, 147.
[5]) A. a. O.
[6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 65 u. 400; Chem. Centralbl. 1888, 425.

F. Seyfert[1]) nennt die Barytmethode ungenau, und E. J. Lintner[2]) sagt von den alkalischen Erden überhaupt, daß sie nicht mit genügender Sicherheit direkt verwendet werden können. A. L. Winton[3]) verwirft die Methode von Asboth überhaupt, weil die Ergebnisse auch bei reiner Stärke viel zu niedrig ausfallen; er hat gefunden, daß z. B. bei Kartoffeln mehrere Resultate einer und derselben Probe nicht einmal unter sich übereinstimmen. Auch H. Schreib[4]) nennt die Resultate dieser Methode unsicher, namentlich bei Reis. Wenn auch Z. v. Milkowski[5]) die Ergebnisse der Methoden von Asboth und von Märcker (Diastase-Verfahren) als übereinstimmend bezeichnet, so ist die Ungenauigkeit, resp. die Unsicherheit der ersteren doch unwiderleglich, und ich kann mich einstweilen der Hoffnung Baumerts[6]) noch nicht anschließen, daß die Barytmethode von Asboth noch würde brauchbar gemacht werden können.

W. E. Stone[7]) hat eine vergleichende Untersuchung der Methoden mit Kupferreduktion, mit Polarisation und mit Barytfällung ausgeführt, deren Resultate für Kartoffelstärke und Weizenmehl hier mitgeteilt sein mögen. Stone hat folgende fünf Methoden verglichen; die Ziffern entsprechen den bei den Resultaten wiedergegebenen.

1. Inversion mit Salzsäure und Titration mit Fehling'scher Lösung.
2. Inversion mit Salpetersäure und Polarisation.
3. Lösung in gesättigter Oxalsäurelösung, Inversion mit Salpetersäure und Polarisation.
4. Inversion mit Salicylsäure und Polarisation.
5. Fällung mit Barytwasser und Zurücktitrieren des Überschusses.

	Kartoffelstärke:	Weizenmehl:
1.	85,75 %	77,69 %
2.	85,50 „	70,65 „
3.	85,75 „	65,29 „
4.	85,47 „	69,38 „
5.	85,58 „	59,76 „

Die Zahlen stimmen bei Kartoffelstärke zwar ziemlich gut überein, zeigen aber bei Weizenmehl dafür desto größere Schwankungen, die sich im Maximum auf 17,93 % belaufen. Es ergibt sich daraus, daß diese Methoden für Mehle kaum anwendbar sind. Bei den Resultaten für Kartoffelstärke ist, obwohl Stone auf Grund seiner Ergebnisse bemerkt, daß die Methode von Asboth für reine Stärke so gut brauchbar sei, wie die übrigen, immerhin zu berücksichtigen, daß, wie oben gezeigt, sämtliche Methoden nicht frei von Fehlerquellen sind. Am bemerkenswertesten ist das niedrige Resultat für Weizenmehl bei der Fällung mit Barytwasser. Hieraus läßt sich ohne weiteres auf die Ungenauigkeit dieser Methode schließen, wenn auch Baumert[8]) und Bode, wie erwähnt, auf Grund ihrer, freilich nicht abgeschlossenen

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 126.
[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 233; Chem. Centralbl. 1888, 778.
[3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 273.
[4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 694.
[5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 134.
[6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, Heft 43.
[7]) Journ. Amer. chem. Soc. 1894, **16**, 726.
[8]) A. a. O.

Erfahrungen, dem Urteile Wileys[1]) zuneigen, wonach die Methode von Asboth auch für Untersuchung von Rohstoffen noch wird brauchbar gemacht werden können.

Ein anderes Verfahren der Stärkebestimmung mit Barytwasser und Alkohol hat Spence[2]) angegeben, auf welches ich hier nur hinweisen will.

Eine Fällung der Stärke mit Aluminiumhydroxyd schlägt E. Gianturco[3]) vor. Er bezeichnet die Bestimmung als Glykose als zeitraubend und ungenau, die direkte Bestimmung hingegen als undurchführbar wegen des schlechten Filtrierens von Stärkelösungen. Deshalb greift er zur Fällung einer, mit einer Lösung von Kalialaun vermischten Aufschwemmung von Stärke mittels Ammoniak. Von der Alaunlösung soll 1 ccm 0,060769 g Kalialaun, entsprechend 0,01 g Aluminiumhydroxyd enthalten. 10 ccm dieser Lösung genügen zur Fällung von 0,5 bis 1,5 g Stärke.

Von Handelsstärke werden 2,5 g in einem Becherglase mit 150 bis 200 ccm Wasser und 15 ccm Alaunlösung gemischt und mit einem geringen Überschuß von Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird auf einem gewogenen Filter ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Nötigenfalls wird danach eine Veraschung ausgeführt zum Nachweis und Abzug etwa mitgerissener Salze. Von Mehl werden 3 g in einem Tiegel zu einem Teig verarbeitet und die Stärke daraus durch einen feinen Wasserstrahl abgeschwemmt. Man läßt sie durch ein engmaschiges Seidentuch in ein Becherglas fließen und behandelt sie weiter wie oben.

Diese Methode muß für Mehle schon wegen der Unzuverlässigkeit des Abschwemmens der Stärke aus dem Teige als ungenau bezeichnet werden. Außerdem gibt der Autor nicht an, daß die Niederschläge frei sind von stickstoffhaltiger Substanz und von Rohfaser, was nach der Art des Verfahrens ausgeschlossen ist. Es ist dies also eine recht rohe Methode, und ich habe sie nur deshalb so ausführlich erwähnt, weil sie aus allerneuester Zeit stammt.

Ausgehend von der Eigenschaft der Stärke, mit Jod die charakteristische blaue Verbindung zu liefern, sind einige Versuche unternommen worden, die blaue Jodstärke zur Bestimmung der Jodstärke zu benutzen.

A. Girard[4]) hat eine — allerdings recht zweifelhafte — Methode für Kartoffeln angegeben. Danach soll die fein geriebene Kartoffelsubstanz mit 0,2 %-iger Salzsäure vermischt werden, um die Cellulose zu lockern (?), durch Zusatz von ammoniakalischer Kupferlösung soll dann beim Stehen über Nacht die Cellulose gelöst und die Stärke verquollen werden (?). Nach dem Übersättigen mit Essigsäure wird Jodlösung im Überschuß zugetropft und das überschüssige Jod nach der Trennung von der Jodstärke zurücktitriert. Aus dem gebundenen Jod soll die Stärkemenge unter Zugrundelegen einer bestimmten Formel für die Jodstärke berechnet werden. F. Mylius[5]) bezeichnet die Methode auf Grund seiner Untersuchungen als fragwürdig.

Auch ein Versuch von E. Seyfert[6]), die blaue Jodstärke zu einer titrimetrischen Bestimmung der Stärke zu benutzen, wurde durch die Untersuchungen von F. W. Küster[7]) als undurchführbar erwiesen.

---

[1]) Princ. and Pract. of Agric. Anal. 1897, **3**, 208.
[2]) Chem.-Ztg. 1888, 79 Ref.
[3]) Boll. chim. farm. 1900, **39**, 329; Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungsm. etc. 1901, **4**, 40.
[4]) Compt. rend. 1887, **104**, 1629; Chem.-Ztg. 1887, **11**, 155.
[5]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1887, 688 u. **28**, 385.
[6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 15.
[7]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1895, **28**, 783; Annal. d. Chem. **283**, 360.

Darauf haben Dennstedt und Voigtländer[1]) eine kolorimetrische Bestimmung der Stärke mit Hilfe der Jodreaktion ausgearbeitet, die alle Beachtung verdient und von mir nachgeprüft und mit kleinen Verbesserungen ausgestattet worden ist[2]). Näheres hierüber und über die Methode selbst folgt im letzten Teile dieser Arbeit.

Bevor ich zu den exakten direkten Bestimmungen übergehe, erübrigt es noch zwei Methoden zu erwähnen, die auf von den bisherigen gänzlich verschiedenen Prinzipien basieren, im übrigen aber keinen Anspruch auf wissenschaftliche Genauigkeit erheben können.

Den Vorschlag, die Stärkebestimmung mittels Inversion und Vergärung des gebildeten Zuckers auszuführen, machte A. Wunsche[3]). Das Material wird mit Diastase verzuckert und mit rein-gezüchteter bester Weinhefe vergoren. Wunsche hat gefunden, daß 100 g trockener reiner Stärke im Mittel 51,29 g CO^2 und 53,43 g C^2H^5OH liefern. Naturgemäß ist diese Methode der Stärkebestimmung für Rohmaterialien nicht verwendbar, da nicht der aus der Stärke entstandene Zucker allein vergoren wird. Sie mag als technische Ausbeuteprobe für das Gärungsgewerbe von einer gewissen praktischen Bedeutung sein.

Ebenso kann die von H. Schreib[4]) vorgeschlagene Differenzmethode nur von technischer Bedeutung sein. Autor weist darauf hin, daß die direkte Bestimmung der Stärke in Körnerfrüchten in vielen Fällen großen Wert für die Praxis hat, wenn es auch wohl nirgends üblich ist, daß die Früchte nach den Prozenten des Stärkegehaltes bezahlt werden. Den Grund hierfür sucht er teilweise in der Unvollkommenheit der analytischen Verfahren. Er schlägt vor, die Nichtstärke zu bestimmen, vor allem Stickstoffsubstanz, Feuchtigkeit und Asche, und aus der Differenz auf den Stärkegehalt zu schließen. Er hält besonders die Proteinbestimmung für wichtig und glaubt auf Grund zahlreicher Untersuchungen sagen zu dürfen, daß der Fehler bei diesem Verfahren nicht größer sei als bei der Bestimmung der Stärke selbst.

Die letzten beiden Methoden habe ich nur der Vollständigkeit wegen angeführt, um zu zeigen, wie verschiedenartig die Vorschläge sind, die zur Stärkebestimmung gemacht worden sind. Diese große Mannigfaltigkeit illustriert zugleich die Unsicherheit, die auf diesem Gebiete trotz der großen Zahl der Vorschläge und trotz der bedeutenden Fortschritte noch herrscht, welche die relativ junge Wissenschaft der Nahrungsmittelchemie in letzter Zeit gemacht hat.

Die exakte quantitative Bestimmung der Stärke in Vegetabilien bot eben noch so große Schwierigkeiten, daß z. B. Märcker[5]) vor gar nicht langer Zeit noch sagen konnte: „Eine zuverlässige Methode der direkten Stärkebestimmung gibt es noch nicht, wenngleich deren bereits mehrere vorgeschlagen sind.“ Es sind besonders drei Schwierigkeiten, die bei den erwähnten Methoden nicht ganz zu vermeiden sind. Erstens, daß bei den Lösungsoperationen sich etwas Cellulose mit auflöst und nachher die Glukose und Stärke vermehrt. Zweitens, daß etwa vorhandener Rohrzucker, Glukose, Dextrin etc. sich mit auflösen und als Glykose erscheinen. Endlich drittens, daß etwa

---

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel 1895, **2**, 173.
[2]) Vergl. Zeitschr. f. Nahrungs- u. Genußmittel 1903, **14**, 625.
[3]) Wochenschr. f. Brauerei 1894, 821.
[4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 694.
[5]) Handbuch der Spiritusfabrikation, 1890, 77.

vorhandene Pentosen oder Pentosane auch mit als Glukose oder Stärke bestimmt werden können.

Wie Tollens[1]) sehr richtig betont, ist ja die Mitbestimmung von Rohrzucker oder von Stoffen, welche mit Malz in gärungsfähige Zuckerarten übergehen, für Stärkebestimmungen in den für Spiritusbereitung bestimmten Materialien kaum von Nachteil, da ja der „Stärkewert" der Kartoffeln oder des Getreides zu ermitteln ist. Andererseits aber ist dies sehr wesentlich, wenn es sich um Bestimmung der reinen Stärke handelt; und wegen der Nichtvergärbarkeit der Pentosen, als auch wegen des zweifelhaften Nährwertes der Pentosane ist das Mitlösen der Pentosen und Bestimmen derselben als Stärke doch sehr zu beachten.

Stone[2]) hat bei seiner vergleichenden Untersuchung der bestehenden Methoden gefunden, daß die Anwendung von Säuren unterbleiben muß bei Materialien, welche Pentosen enthalten, da dieselben aufgelöst werden. Er schlägt die Verzuckerung mit Malzinfusum vor, da die Pentosane von demselben nicht gelöst werden sollen.

Um die Einwirkung auf Cellulose auszuschließen, will Hönig[3]) die Vegetabilien mit Glycerin auf 210° erhitzen. Hierbei werden von der Cellulose nur Spuren gelöst. Dieselbe wird dann mit der Stärke zusammen durch Alkohol und Äther ausgefällt, und die Stärke von der Cellulose durch Kochen mit Wasser getrennt. Im Filtrat wird die Stärke durch Inversion und Kupferreduktion ermittelt.

Mit einem glycerinhaltigen Malzextrakt von bekanntem Gehalt läßt Faulenbach[4]) die Substanz zwei Stunden lang bei 50 bis 60° digerieren. Die filtrierte Lösung wird invertiert, reduziert, und vom Resultate die bekannte Menge Dextrose für das Malzextrakt abgezogen.

Es erscheint aber sehr zweifelhaft, ob die genannten Methoden geeignet sind, die oben erwähnten Schwierigkeiten völlig zu umgehen. Auf jeden Fall bleibt die in der Inversionsmethode begründete Fehlerquelle auch bei ihnen bestehen.

Ich komme nun zu den Methoden, welche den Mangel sämtlicher vorstehender Verfahren zu vermeiden suchen, indem sie darauf hinzielen, die Stärke aus ihrer Lösung durch Alkohol zu fällen und als solche zu bestimmen. Dieselben bilden die hauptsächlichen Grundlagen für meine eigentliche Arbeit.

A. Leclerc[5]) hat den Vorschlag gemacht, die Stärke durch Erwärmen mit Chlorzinklösung zu verquellen, resp. in Lösung zn bringen, wobei die Cellulose zurückbleibt, und aus dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrat die Stärke und das Dextrin mit 95 %-igem Alkohol zu fällen, wobei der Zucker gelöst bleibt. Abgesehen von der zweifelhaften Art der Aufschließung, besitzt diese Art der Fällung offenbare Nachteile, da das Dextrin mitgefällt wird und überdies die Stärke sich teils kleisterartig zusammenballt, teils als milchige Trübung in der Flüssigkeit suspendiert bleibt und nur schwer sich absetzt.

J. Mayrhofer[6]) hat einen Nachteil vermieden, indem er bei seiner Stärkebestimmung in Fleischwaren nicht die Stärke selbst, sondern deren Kaliumverbindung

---

[1]) Handbuch der Kohlehydrate, 1895, **2**, 218.

[2]) Journ. Amer. Soc. **16**, 11.

[3]) Chem.-Ztg. **14**, 868 u. 902.

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **16**, 2322.

[5]) Ann. de la Science agronom. 1889, **1**, 455; Journ. de pharm. et de chim. 1890, **21**, 641; Chem. Centralbl. 1890, **2**, 124.

[6]) Forschungsberichte über Lebensmittel 1896, **3**, 141 u. 429.

in Lösung bringt; den andern aber nicht, da er die Stärke nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Alkohol fällt. Der Vorzug der Methode beruht darauf, daß Stärke in alkoholischer Kalilauge unlöslich, in wässeriger Kalilauge dagegen leicht löslich ist, aus welcher Lösung sie nach dem Ansäuern quantitativ durch Alkohol gefällt wird. Die Substanz wird mit 8 %-iger alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad erhitzt, wobei Protein und Fett in Lösung gehen. Der Rückstand wird mit etwa doppeltnormaler, wässeriger Kalilauge behandelt und das Filtrat nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird auf einem gewogenen Filter gesammelt. Diese Methode ist auch in die „Vereinbarungen“[1]) aufgenommen worden und hat, wie Baumert und Bode[2]) meinen, einen bisher noch nicht bestrittenen Erfolg gehabt.

Auf die Anwendung dieses Verfahrens zur Trennung und Bestimmung von Glykogen und Stärke in Wurst- und Fleischwaren, welche Mayrhofer in einem Vortrage auf der 20. Jahresversammlung der Freien Vereinigung dargelegt hat[3]), will ich hier nur kurz hinweisen. Die Trennung beruht auf der Löslichkeit des Glykogens in heißem, verdünntem Alkohol. Die Substanz wird, wie oben, mit alkoholischer Kalilauge aufgeschlossen, abfiltriert, die wässerige alkalische Lösung des Rückstandes mit Essigsäure angesäuert, mit Alkohol gefällt und abfiltriert. Der aus Glykogen und Stärke bestehende Rückstand wird im Heißwassertrichter bei 65° mit 50 (Volum-)%-igem Alkohol behandelt, bis alles Glykogen ausgewaschen ist. Kleinere Verluste von etwa 0,04 g Stärke sind dabei nicht zu vermeiden.

Nach einer späteren Veröffentlichung[4]) ist die Methode bis zu einem Gehalte von 3 % Glykogen gut durchführbar. Bei höherem Gehalt wird sie technisch schwierig, da zuviel verdünnter Alkohol erforderlich und daher auch der Stärkeverlust zu groß wird. Salze sind vorher zu entfernen, da Glykogen in alkoholischer Lösung durch dieselben gefällt wird. Für die Stärkebestimmung ist das Verfahren sehr ungenau, wenn Glykogen vorhanden ist[5]).

Auf der Grundlage des Verfahrens von Mayrhofer — Fällung als Stärke durch Alkohol nach dem Lösen als Stärkealkali — weiterbauend, haben G. Baumert und H. Bode[6]) eine Methode zur Bestimmung des wahren Stärkegehaltes der Kartoffeln ausgearbeitet, deren Gang kurz der folgende ist.

3 g der feinst gemahlenen, lufttrockenen Kartoffelsubstanz werden im Porzellanbecher mit kaltem Wasser ausgezogen. Die Flüssigkeit wird durch Asbest abfiltriert und die Substanz mit dem Filter mit Wasser in dem mit einem Deckel geschlossenen Becher 3½ Stunden im Soxhlet'schen Dampftopfe auf annähernd (nicht über) 3 Atmosphären erhitzt. Die Lösung wird dann noch 10 Minuten lang im Kolben gekocht, nach dem Erkalten auf 250 ccm aufgefüllt und durch ein Faltenfilter filtriert. 100 ccm des Filtrats werden mit 10 ccm 10 %-iger Natronlauge versetzt, wobei eine

---

[1]) Vergl. oben.

[2]) A. a. O.

[3]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungsm. etc. 1901, **19**, 910.

[4]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungsm. etc. 1901, **23**, 1101.

[5]) Vergl. Bujard, Forschungsberichte über Lebensmittel 1897, **4**, 47; Popp, Zeitschr. f. öff. Chemie 1897, **3**, 155.

[6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, **43**, 1074; Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungsmittel etc. 1901, 8, 378, Ref.; vergl. Fahrion, Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 1184, Ref.; vergl. Mayrhofer, Chem.-Ztg. 1895, **18**, 1001.

beliebig lange Zeit haltbare Lösung entstehen soll. 25 ccm davon werden mit 100 ccm starkem Alkohol unter Asbestzusatz gefällt. Die geklärte Flüssigkeit wird durch ein Soxhlet'sches Asbestfilterrohr unter Benutzung der Wasserstrahlpumpe abgegossen und der Rückstand mit 80 %-igem Alkohol in die Röhre gebracht, ausgewaschen, zuletzt mit 3 bis 5 ccm 5 %-iger Salzsäure und 25 bis 30 ccm starken Alkohols, dann mit Alkohol, schließlich mit Äther. Die Röhre wird dann im Luftstrome bei 120 bis 130° getrocknet und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen. Danach wird die Stärke im Luft- oder Sauerstoffstrom verbrannt. Aus der Gewichtsdifferenz der Röhre vor und nach dem Glühen wird die Stärkemenge gefunden, die mit 1,1 multipliziert den Gehalt an wirklicher Stärke in 0,3 g lufttrockener Kartoffelsubstanz angibt.

Da meine Methode an die vorstehende sich anschließt, mögen gleich hier einige Bemerkungen folgen über die Punkte, in denen sich dieselben von dem Verfahren von Mayrhofer wesentlich unterscheiden.

Die Aufschließung der Substanz im Autoklaven ist unumgänglich notwendig, wenn das Verfahren allgemeine Verwendbarkeit besitzen soll. Außerdem kann sehr wohl damit die Bestimmung der Rohfaser verbunden werden. Schon J. König[1]) hat den Autoklaven bei seiner neuen Methode zur Bestimmung der pentosanfreien Rohfaser mit Erfolg verwendet. Baumert und Bode[2]) sprechen die Hoffnung aus, daß sich bei Benutzung des Dampftopfes mit der Bestimmung der Stärke voraussichtlich die der Rohfaser werde vereinigen lassen. Bei meinen Mehluntersuchungen habe ich eine Rohfaserbestimmung mit Benutzung des Dampftopfes angegeben (siehe unten). Baumert und Bode lassen übrigens 3½ Stunden auf nahezu, nicht über 3 Atmosphären erhitzen. Über Resultate bei verschiedener Zeitdauer und wechselndem Drucke habe ich weiter unten berichtet.

Zur Beseitigung der Stickstoffsubstanz benutzt Mayrhofer eine Vorbehandlung der Substanz mit heißer alkoholischer Kalilauge, die bei Fleischwaren auch notwendig sein mag. Dieselbe konnte bei Vegetabilien wegfallen, nachdem nachgewiesen war, daß eine Stärkelösung, die nicht vor der Fällung angesäuert, sondern im alkalischen Zustande mit Alkohol versetzt wird, stickstofffreie Niederschläge gibt. Zur Fällung als Stärkealkali eignet sich das Stärkenatrium besser als die entsprechende Kaliumverbindung[3]). Bei der Zersetzung des Stärkealkali mit Essigsäure konnten aschefreie Niederschläge nicht erzielt werden, es wurde deshalb Salzsäure hierzu verwendet. Vor allem ist zu betonen, daß die Stärke als Natriumverbindung gefällt wird, welche man erst auf dem Filter mit Säure zerlegt, während Mayrhofer zuerst das Stärkealkali zerlegen und dann erst fällen läßt; bei letzterem Verfahren liegt die Gefahr nahe, stickstoffhaltige Niederschläge zu erhalten.

Statt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter zu sammeln, wird die von Baumert[4]) schon früher angegebene Filtration durch Asbest mit nachfolgendem Glühen des Asbestfilters und Wägen vor und nach der Verbrennung angewendet.

Die Natronlauge wird erst nach dem Abfiltrieren von der Cellulose etc. zum Filtrate zugesetzt, da sonst die — stickstoff- und pentosanfreien — Niederschläge durch nicht näher definierte verbrennliche organische Substanz verunreinigt werden.

---

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungsm. etc. 1898, 1, 3.
[2]) A. a. O.
[3]) Vergl. Pfeiffer u. Tollens, Lieb. Annal. 210, 285.
[4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 408.

Baumert und Bode haben die kleinen Metallbecher des Soxhlet'schen Autoklaven durch etwas größere, mit Ausguß und Deckel versehene Porzellanbecher[1]) ersetzt. Ich habe dieselben Becher benutzt, habe es aber für zweckmäßig gefunden, dieselben mit einem Porzellandeckel mit übergreifendem Rand (größere Tiegeldeckel) zu bedecken.

Die Vorbehandlung der Substanz mit kaltem Wasser, die Baumert und Bode vorschreiben, um Stoffe zu beseitigen, welche ihnen Filtrierschwierigkeiten bereiteten, habe ich aufgegeben, da ich, wie unten gezeigt werden wird, genannte Schwierigkeiten auf andere Weise gehoben habe.

Der Asbestzusatz bei der Fällung dient dazu, ein schnelleres und vollkommeneres Klären der Flüssigkeit zu erreichen und den Niederschlag lockerer und leichter auswaschbar zu machen; dadurch wird ein großer Übelstand der Methoden von Leclerc und von Mayrhofer beseitigt. Baumert und Bode setzen den Asbest nach dem Alkohol zu; ich halte es nach meinen Versuchen für vorteilhafter, zuerst die Stärkenatriumlösung mit dem Asbest zu vermischen.

Das Sammeln, Auswaschen, Trocknen und Verbrennen des Stärkeniederschlages im Soxhlet'schen Asbestfilterrohr erwies sich als sehr vorteilhaft, zumal weil auf diese Weise kleine Verluste durch Verstäuben etc. völlig vermieden werden und weil das Trocknen im Luftstrom in kürzester Zeit beendet ist. Bei meinen Versuchen verwendete ich zum Erkaltenlassen der Röhren eigens hergestellte, hohe Exsikkatoren von geringerem Durchmesser, in denen die Röhren in einem, mit oberer und unterer Platte versehenen Einsatz aufrecht standen.

Die zur Verbrennung kommenden Niederschläge sind nachgewiesenermaßen frei von stickstoffhaltiger Substanz sowie von Pentosanen. Baumert und Bode schließen daher mit Recht, daß die bei der Verbrennung verschwindende organische Substanz nur reine Stärke ist. Behrend und Wolfs[2]) haben die Methode nachgeprüft und sie als eine genaue bezeichnet. Sie fanden Differenzen von nur 0,06 %. Zum Filtrieren empfehlen sie Röhrchen von 20 bis 22 mm Weite. Die Verbrennung im Sauerstoffstrome ziehen sie der im Luftstrome vor. Bei Mais und Weizen haben sie zu niedrige Zahlen gefunden, was sie auf eine Ausscheidung von Stärketeilchen aus der Lösung zurückführen zu sollen glauben. Aus meinen Untersuchungen ergibt sich jedoch, daß dies wohl weniger der Fall ist, daß vielmehr die Stärke von Mais, Weizen und Reis eines höheren Druckes bedarf, um völlig in Lösung zu gehen.

Bevor ich nun zur Schilderung meiner Methode übergehe, will ich noch kurz erwähnen, daß Baumert und Bode auch versucht haben, unter Umgehung des Autoklaven die Kartoffelsubstanz mit ammoniakalischer Kupferlösung aufzuschließen und die Stärke mit Natronlauge auszulösen. Während meiner Tätigkeit im Versuchslaboratorium des landwirtschaftlichen Instituts der Universität Halle hatte ich Gelegenheit, einer Anregung des Herrn Professor Dr. Baumert folgend, mich mit diesem Gegenstande zu beschäftigen. Anfänglich schienen sich günstige Resultate ergeben zu wollen, doch es stellte sich bald heraus, daß auch bei einhalbstündigem Erhitzen der Substanz mit konzentrierter ammoniakalischer Kupferlösung im Wasserbade und über freier Flamme Stärke teilweise in Zellen eingeschlossen bleibt, so daß

---

[1]) Form No. 0.366 auf S. 51 des Preisverzeichnisses No. 5 der kgl. Porzellan-Manufaktur Berlin (Januar 1899).

[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, **14**, 461; Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungsmittel etc. 1901, **21**, 990.

die Resultate zu niedrig ausfallen. Bei diesen Versuchen gelangte ich aber dazu, ein Verfahren auszuarbeiten, das es ermöglicht, aus frischen Kartoffeln eine brauchbare Durchschnittsprobe herzustellen. Da dasselbe auch für meine unten beschriebene Stärkebestimmung zu verwenden ist, mag es hier einen Platz finden. Von den gewaschenen und wieder getrockneten frischen Kartoffeln wird eine genau gewogene Menge, etwa ein Pfund, in einem kleinen, mit Siebboden versehenen Dämpftopf aus Weißblech eine halbe Stunde lang mit wenig Wasser gedämpft. Die Kartoffeln werden noch heiß in einer geräumigen, emaillierten Schale mit gerundetem Boden, die zugleich mit einem großen hölzernen Pistill genau gewogen ist, mit letzterem möglichst fein zerquetscht. Darauf wird die Substanz mit dem Dämpfwasser, unter Nachspülen des Dämpftopfes zu einem dicken steifen Brei eingekocht. In demselben zerdrückt man nach dem Erkalten mit dem Pistill die noch etwa vorhandenen Klumpen. Aus dem dann sich ergebenden Gesamtgewichte wird durch Abzug des Gewichtes von Schale und Pistill das Gewicht des Breies ermittelt. Von letzterem reibt man mittels des Pistills ein größeres Quantum, etwa die Hälfte, durch ein feines Drahtsieb. Von der sich so ergebenden Durchschnittsprobe, die eine zarte, homogene Masse darstellt, werden 6 Gramm, etwa 4 g frischer Kartoffeln entsprechend, in den Porzellanbecher abgewogen. Die diesen 6 Gramm des Breies entsprechende Menge frischer Kartoffeln wird aus dem Verhältnis der Gesamtmenge des Breies zu der Menge der angewandten Kartoffeln berechnet. Das Wägen des erkalteten Breies, das Durchsieben und das Abwägen der 6 Gramm muß schnell hintereinander geschehen, um eine Gewichtsveränderung durch Wasserverdunstung zu vermeiden.

Meine Methode der gewichtsanalytischen Stärkebestimmung schließt sich, wie gesagt, an die vorerwähnte von Baumert und Bode an; auf Mehle und Handelsstärke ist letztere nicht anwendbar, weshalb ich, einer Anregung des Herrn Prof. Dr. Baumert folgend, auf der Basis des genannten Verfahrens eine gewichtsanalytische, direkte Stärkebestimmung für Mehle überhaupt und für Handelsstärke auszuarbeiten versuchte, was mir nach langwierigen, vergeblichen Bemühungen, wie es scheint, gelingen sollte. Die Schwierigkeiten, die zu überwinden waren, will ich hier nicht sämtlich anführen. Teils ergeben sie sich nach dem in der Einleitung Gesagten aus der Aufgabe von selbst, teils wird dies und jenes weiter unten gelegentlich erwähnt werden.

Selbstverständlich dient die gewichtsanalytische Bestimmung in nachstehender Form nur für genaue Analysen. Für die industrielle Praxis dürfte sie zu umständlich und zeitraubend sein. Auch verlangt diese ja nicht eine peinliche Genauigkeit. Um letztere zu erzielen, ist bei nachstehendem Verfahren sorgfältigstes Arbeiten und genaueste Einhaltung der Vorschrift erforderlich.

Zu den Versuchen diente mir ein feines Weizenmehl, welches ich weiterhin mit No. I bezeichne, zur Kontrolle ein eben solches, mit No. II bezeichnet. Bei der Übertragung des abgeänderten Verfahrens auf Handelsstärke mußten einige weitere kleinere Abänderungen getroffen werden, die je nach der Art der Stärke etwas verschieden sind.

Bei meiner Methode sind, wie bei der von Baumert und Bode für Kartoffeln angegebenen, die drei von Tollens (vergl. oben) erwähnten Schwierigkeiten beseitigt, nämlich die, welche durch Cellulose, Zucker, Dextrin und Pentosane bereitet wurden. Im folgenden Teile sei nun das Verfahren mit erläuternden Anmerkungen wiedergegeben.

2. Gewichtsanalytisches Stärkebestimmungs-Verfahren für Kartoffeln, Mehl und Handelsstärke.

Bei Mehl und Handelsstärke wird die zu untersuchende, möglichst fein gepulverte[1]) Substanz am besten zuvor durch ein Haarsieb verrieben.

Von Mehl werden zweimal je 1 g im Porzellanbecher mit wenig Wasser fein angerührt (1)[2]); der hierzu benutzte Glasstab wird nötigenfalls zur Entfernung anhängender Teilchen mit einem Flöckchen Asbest (2) abgerieben und abgespritzt. Die Becher werden mit Wasser aufgefüllt (3) und, mit dem Deckel (Porzellandeckel mit übergreifendem Rand) verschlossen, im Dampftopf 2 Stunden bei 4 Atmosphären erhitzt.

Bei Kartoffeln werden von der Durchschnittsprobe, die nach dem in der Einleitung angegebenen Verfahren hergestellt ist, zweimal je 3 g abgewogen und 2 Stunden lang bei 3 bis 3 1/2 Atmosphären erhitzt (4).

Nach dem Abkühlen unter 100°[3]) und Öffnen des Topfes wird der Inhalt der Becher unter gutem Nachspülen und Auswischen mit einer Federfahne mit heißem Wasser in eine geräumige Kochflasche gebracht, in der sich einige Zinkspäne befinden, und 10 Minuten lang gekocht (5). Die Lösung wird unter sorgfältigem Nachspülen mit heißem Wasser in einen Kolben von 500 ccm gebracht, nahezu aufgefüllt und durch Einstellen in kaltes Wasser unter Umschwenken abgekühlt; sodann wird mit kaltem Wasser zur Marke aufgefüllt und gut gemischt.

Die Lösung wird nach kurzem Absetzen an der Saugpumpe durch ein nicht zu dickes Asbestplattenfilter (6) filtriert, wobei das zuerst Filtrierte zweimal weggegossen wird (wegen der Verdünnung durch das in Filter und Glas befindliche Wasser); vom Filtrat werden dann je 50 ccm in ein Becherglas gebracht, mit je 5 ccm 10%-iger Natronlauge und je etwa 1 g feinflockigen Asbests versetzt. Man braucht natürlich nur eine genügende Menge, also etwa 120 bis 150 ccm, zu filtrieren.

Die Mischung wird mit je 100 ccm 96%-igem Alkohol — die Flüssigkeit enthält dann 60% Alkohol (7) — gefällt und mit einem Glasstabe gut verrührt. Man läßt kurze Zeit absetzen und filtriert das Überstehende durch ein weites (8) Asbestfilterrohr mittels der Saugpumpe ab. Den Rückstand bringt man mit 25 ccm Weingeist + 15 ccm Wasser (= 60%-iger Alkohol) in das Röhrchen und wäscht, unter Auswischen des Glases mit einer Federfahne, nacheinander mit 25 ccm Alkohol + 15 ccm Wasser, 25 ccm Alkohol + 10 ccm Wasser + 5 ccm Salzsäure (10%) (9), 25 ccm Alkohol + 15 ccm Wasser, 25 ccm Alkohol, zuletzt mit etwas Äther aus, wobei man mit dem Glasstabe den Niederschlag im Röhrchen öfter aufrührt und zum Schluß den Glasstab, nachdem der Niederschlag leicht zusammengedrückt ist, mit der Federfahne im Alkohol abwischt.

Nach scharfem Absaugen des Äthers werden die Röhrchen in einem Luftbade bei etwa 120° unter Hindurchsaugen eines langsamen, in Schwefelsäure getrockneten Luftstromes getrocknet, was in etwa 20 Minuten bereits vollkommen erreicht ist. Die Röhrchen werden dann, nach dem Erkalten im Exsikkator (siehe Einleitung), sofort (10)

---

[1]) Vergl. Märcker, Handbuch der Spiritusfabrikation, 1890, 77.

[2]) Die beigefügten Ziffern beziehen sich auf die folgenden Anmerkungen.

[3]) Nach etwa 1/2 Stunde.

gewogen, die Stärke wird im Luft- oder Sauerstoffstrome verbrannt (11), und die Röhrchen, nach dem Erkalten im Exsikkator, wieder gewogen. Die Differenz der beiden Wägungen, welche die in 0,2 g Mehl enthaltene reine Stärke angibt, wird durch Multiplikation mit 500 auf Prozente umgerechnet.

Für Kartoffeln richtet sich natürlich die Berechnung nach dem Verhältnis der Durchschnittsprobe zur ursprünglichen Substanz.

Von Weizenstärke (Handelsstärke) werden 2 g in einem Becher (12) behandelt, die Lösung wird auf 250 ccm aufgefüllt (13), und davon werden je 20 ccm + 5 ccm Natronlauge mit 120 ccm Alkohol von 96% — die Mischung enthält dann etwa 80%-igen Alkohol (14) — gefällt; zum Auswaschen nimmt man 25 ccm Alkohol + 5 ccm Wasser bezw. 5 ccm Salzsäure (entsprechend 80%-igem Alkohol). Das Ergebnis wird durch Multiplikation mit 625 auf Prozente umgerechnet.

Kartoffelstärke wird genau wie Weizenstärke behandelt. Für sie genügt auch schon ein Druck von $3^1/_2$ Atmosphären.

Mit Mais- und Reisstärke wird ebenso verfahren, nur müssen diese zwei Stunden bei $4^1/_2$ Atmosphären (15) erhitzt werden.

Erläuternde Bemerkungen zu vorstehendem Verfahren.

1. Nach A. Seyda[1]) gelingt die Hydratisierung der Stärke um so vollständiger, je sorgfältiger sie mit kaltem Wasser angerieben wird; Ausscheidung von Stärketeilchen aus der Lösung und Filtrierschwierigkeiten sollen hierbei fortfallen. Seyda läßt die Stärke mit Wasser in einem rauhen Porzellanmörser auf das Innigste verreiben, doch stellte es sich heraus, daß trotz sorgfältigsten Nachspülens mit Wasser Stärketeilchen am Pistill und im Mörser haften bleiben, was ich mit der Jodreaktion nachweisen konnte. Ich versuchte auch, durch längeres Stehenlassen mit kaltem Wasser die Stärke leichter löslich zu machen. Die Versuche ergaben aber, daß hierbei — wahrscheinlich infolge geringer Säuerung und nachfolgender Inversion — die Ergebnisse erheblich zu niedrig ausfielen. Die Substanz ist deshalb erst direkt vor dem Einstellen in den Dampftopf mit Wasser anzurühren.

Eine Zuckerbildung beim Erhitzen von Stärke mit Wasser unter Druck wurde von Stumpf beobachtet und von Soxhlet als Wirkung eines geringen Säuregehaltes erklärt[2]). Neutralisierte Stärke aber zeigte selbst bei fünfstündigem Erhitzen auf 149° (entsprechend etwa 3,5 Atm.) nur unbedeutende Spuren von Zucker, so daß eine Zuckerbildung in neutraler Substanz bei 2 Stunden und 4 Atm. ausgeschlossen ist.

2. Die unwesentliche Volumveränderung der aufgefüllten Lösung durch die Spur Asbest ist ohne Belang für das Ergebnis. Zugleich erleichtert der Asbest das spätere Sieden.

3. Die Becher — etwa 100 ccm fassend — sind nur etwa zu drei Vierteilen zu füllen, da andernfalls leicht etwas Lösung an den Deckel gelangt, wodurch Verluste entstehen können. Immerhin ist es ratsam, beim Leeren der Becher auch den Deckel mit heißem Wasser abzuspritzen.

4. Als günstigste Zeitdauer und Druckhöhe für Mehl wurden auf Grund einer großen Zahl von Versuchen 2 Stunden und 4 Atmosphären ermittelt. Für Reis und Mais allerdings ändert sich letztere Zahl (siehe unten), weil sie unter obigen Verhältnissen schwer oder nicht filtrierbare Lösungen geben, d. h. überhaupt nicht vollständig in Lösung gehen. Weizenstärke verhält sich wie Weizenmehl, während für Kartoffelstärke und frische Kartoffelsubstanz schon ein Druck von $3^1/_2$ Atmosphären genügt.

In nachstehender Tabelle sind die bei verschiedener Zeitdauer und Druckhöhe gefundenen Zahlen für das von mir untersuchte Weizenmehl No. I mitgeteilt.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1898, **22**, 1086; Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungsm. etc. 1899, **2**, 306.

[2]) Vergl. O. Saare, Fabrikation der Kartoffelstärke 1897, 26.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Angewendeter Druck	Dauer des Erhitzens	Gefundener Stärkegehalt		
		Niedrigst	Höchst	Mittel
3,0 Atm.	3 Stdn.	67,20 %	67,20 %	67,20 %
3,5 „	2 „	67,50 „	68,00 „	67,75 „
3,5 „	3 „	67,50 „	68,40 „	68,00 „
4,0 „	2 „	68,30 „	68,50 „	68,40 „
4,0 „	3 „	68,30 „	68,50 „	68,40 „
4,5 „	3 „	66,00 „	66,00 „	66,00 „

Es stellte sich also heraus, daß ein Druck von 3 bis 3,5 Atm. — der für Kartoffelsubstanz vollkommen ausreicht — für Weizenstärke nicht genügt. Offenbar hängt dies zusammen mit der verschiedenen Quellungsfähigkeit der einzelnen Stärkearten, welche sich nach Lintner jun.[1]) verhalten, wie folgt:

	Kartoffelstärke	Weizenstärke	Maisstärke	Reisstärke
Noch unverändert bei	45°	45°	50°	60°
Starke Quellung bei	55°	60°	65°	70°
Völlige Verkleisterung bei	65°	80°	75°	80°

In vorstehender Tabelle scheint mir die Zahl der völligen Verkleisterung für Weizenstärke zu hoch angegeben und die in der folgenden Tabelle nach W. Symons enthaltene Zahl richtiger zu sein:

	Kartoffelstärke	Weizenstärke	Maisstärke	Reisstärke
Deutliches Aufquellen bei	55°	60°	65°	70°
Beginn der Verkleisterung bei	60°	65°	70°	75°
Völlige Verkleisterung bei	65°	70°	77°	80°

Letztere Zahlen entsprechen auch den von mir bei der Lösung unter Druck gemachten Beobachtungen. Danach bedarf also Kartoffelstärke einer niedrigeren Temperatur, um angegriffen zu werden, als die übrigen Arten. Weizen steht in der Mitte, dann folgt Mais, endlich Reis. Letztere beiden stimmen in der Zahl der völligen Verkleisterung nahe überein.

Dementsprechend verhalten sich nun die verschiedenen Arten bei der Druckbehandlung; bei Mais und Reis mußte ein Druck von 4½ Atm. bei zweistündiger Einwirkung angewendet werden, um eine filtrierbare Lösung zu erzielen. Die Lösung der Kartoffelstärke filtrierte am glattesten, die der Reisstärke am schwersten; von letzterer bereitete selbst eine Lösung von nur 1 g, die bei 3 Stunden und 4 Atm. hergestellt und auf 250 ccm aufgefüllt war, noch sehr große Schwierigkeiten.

Es liegt nahe, aus diesen eigentümlichen Verhältnissen den interessanten Schluß zu ziehen, daß sie vielleicht mit der relativen Größe der Einzelkörner in den einzelnen Arten zusammenhängen, denn die großen Körner werden überhaupt eher angegriffen und zerfallen schneller als die kleinen. So wies E. Nägeli nach, daß in frischer Kartoffelstärke beim Erhitzen mit Wasser bei 63 bis 66° nur die größten Körner in allen Stadien der Verkleisterung sich befinden, während die kleinen noch unverändert sind. An letzteren sollen sich erst bei 65 bis 70° die ersten Spuren der Veränderung zeigen. Bekanntlich nimmt nun die relative Größe der Einzelkörner von der Kartoffelstärke mit ihren ziemlich großen Körnern über Weizen- und Maisstärke zur Reisstärke ab, welche außerordentlich kleine Körner besitzt, die relative Körnergröße steht also im umgekehrten Verhältnis zur Quellungs- und Verkleisterungstemperatur sowie zur Lösungs-Druckhöhe.

Nach den Untersuchungen von A. Meyer gibt Stärke mit Wasser bei 138° (= 2,5 Atm.) eine klare — die Opalescenz der abgekühlten Lösung bei Getreidestärke rührt wahrscheinlich vom Fettgehalt her — homogene Lösung, die sich bei 145° (entsprechend etwas über 3 Atm.) noch

[1]) Zu dieser und den folgenden Angaben in No. 4 vergl. Saare, Die Fabrikation der Kartoffelstärke 1897, 23—26.

nicht verändert, aber bei 160° (etwas über 4,5 Atm.) sich gelb färbt (infolge Dextrinbildung). Ein Druck von 4 Atm., wie ich ihn anwende, entspricht rund 155°, liegt also wohl hart an der Grenze, so daß größte Aufmerksamkeit während des Erhitzens im Dampftopf erforderlich ist, da bei einem Druck von 4,5 Atm. bei Weizenmehl bereits Dextrinbildung eintritt, wie aus meiner obigen Tabelle hervorgeht; nur Mais und Reis machen eine Ausnahme.

5. Durch die Zinkspäne wird das häufig eintretende heftige Stoßen und Herausspritzen der Flüssigkeit verhindert; ein etwaiges zu starkes Schäumen wird am einfachsten durch Einblasen von kalter Luft in den Kolben beseitigt.

6. Bei Gebrauch eines Faltenfilters dauert das Filtrieren zu lange, wobei sich Spuren von Stärke wieder ausscheiden können. Daß die Lösung überhaupt, auch nach Zusatz von Natronlauge, keine große Haltbarkeit besitzt, ergab der Versuch, indem in einer Stärkenatriumlösung nach 24-stündigem Stehen bereits etwa 2 % weniger Stärke gefunden wurden.

Das Filtrieren bereitete die ersten großen Schwierigkeiten. Beim Auffüllen der Lösung auf nur 250 ccm wurde das Asbestfilter in kurzer Zeit fast undurchlässig, wahrscheinlich durch die Eiweißstoffe. Vorheriger Zusatz der Natronlauge nutzte nichts, und beim Zusatz derselben zur noch warmen Lösung, um die Eiweißstoffe in Lösung zu bringen, trat sofort teilweise Dextrinbildung ein. Zur Beseitigung der Eiweißstoffe wurde sodann, unter Anlehnung an den auch von Mayrhofer verwerteten Vorschlag Grandeau's[1]), die abgewogene Substanz im Porzellanbecher mit schwacher alkoholischer Kalilauge im siedenden Wasserbade behandelt, die das Protein und Fett enthaltende Lösung durch ein kleines Asbestfilter abgegossen, mehrmals mit heißem Alkohol nachgewaschen, das Filter mit etwas Wasser in den Becher gebracht, mit sehr verdünnter Milchsäure unter Zusatz von Phenolphthalein genau neutralisiert und im Dampftopf aufgeschlossen. Weder die Stärke selbst noch das Resultat wird bei dieser Vorbehandlung verändert.

Ich versuchte auch, das Filtrieren ganz zu umgehen, indem ich die Lösung des in genannter Weise von Protein und Fett befreiten Mehles direkt zur Untersuchung nahm und vom Ergebnis die besonders bestimmte Menge Rohfaser abzog. Doch waren hier die Resultate nicht ganz zuverlässig, da sich die Rohfaser schwerlich in der aufgefüllten Lösung gleichmäßig wird verteilen lassen. Die umständliche und zeitraubende Vorbehandlung wurde aber umgangen durch bloßes Auffüllen der Lösung auf 500 ccm, wobei das Filtrieren nicht die geringsten Schwierigkeiten bereitet.

7. Bei Verwendung schwächeren Alkohols fallen die Ergebnisse zu niedrig aus, während durch stärkeren Alkohol die Dextrine teilweise mitgefällt, bezw. nicht ausgewaschen werden, wodurch das Ergebnis erhöht wird. Die Niederschläge sind nachweislich frei von Stickstoff-Substanz, indem das Protein auf dem Filter bezw. im Kolben zurückbleibt, und im übrigen, falls dennoch Spuren gelöst durch das Filter gehen sollten, diese durch den alkalischen Alkohol ausgewaschen werden würden; doch ist dies bei einem zweistündigen Erhitzen unter Druck und nachfolgendem Kochen wohl gänzlich ausgeschlossen.

8. Behrend und Wolfs[2]) haben 20—22 mm weite Röhrchen empfohlen, und habe auch ich solche als sehr zweckmäßig gefunden. Nur hält die Beschaffung solcher Röhrchen von nicht zu großem Gewichte zur Zeit noch etwas schwer.

9. Man wäscht zuerst das Becherglas mit der Salzsäure (und dem Wasser) mittels einer Federfahne gut aus, wischt ebenso den benutzten Glasstab ab, und setzt dann erst den Alkohol zu. Es haften immer feine Stärketeilchen fest am Glase, besonders bei Benutzung von 80 %-igem Alkohol, die nur auf genannte Weise zu entfernen sind.

10. Die in dem Asbest fein verteilte, getrocknete Stärke ist äußerst hygroskopisch, wodurch sehr leicht das Ergebnis erhöht wird. Röhrchen, die nach dem Trocknen über Nacht im Exsikkator über Chlorcalcium gestanden hatten, hatten — trotz des Exsikkators — bereits soviel (wenn auch nur Spuren) Feuchtigkeit angezogen, daß das Ergebnis um 1,5 bis 2,0 % erhöht

[1]) Handbuch der agrikulturchemischen Analyse 1876, 206.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, **14**, 461; Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungsm. etc. 1901, **21**, 990.

worden wäre. Die die Stärke enthaltenden Röhrchen sind deshalb sofort nach dem Erkalten und möglichst schnell zu wägen.

11. Das Verbrennen geschieht nach meinen Erfahrungen, entgegen dem Urteil von Behrend und Wolfs[1]) am besten unter starkem Saugen an der Wasserstrahlpumpe mit vorgelegter Schwefelsäure-Trockenflasche. Direkt bevor man den Asbestpfropfen erhitzt, nachdem das ganze Röhrchen zuvor gleichmäßig erwärmt ist, erhitzt man stark den verjüngten Teil. Hierdurch wird vermieden, daß sich in demselben zu viel braunes Destillat ansammelt, welches schwer verbrennliche Kohle bildet. Dieselbe setzt sich dann nur im äußersten, durch einen Kork mit der Zuleitung zur Saugpumpe verbundenen Ende an und wird, nachdem die Stärke vollständig verbrannt ist, entweder im Sauerstoffstrom oder im durchgeblasenen Luftstrom verbrannt. Danach ist das ganze Röhrchen, mit einer Tigelzange angefaßt, nochmals zu erhitzen, um Feuchtigkeit, die etwa beim Durchblasen der Luft, trotz der Trockenflasche, sich kondensiert haben könnte, zu entfernen.

Das Verbrennen im starken Luftstrome an der Saugpumpe ziehe ich deshalb dem im Sauerstoffstrome vor, weil dabei niemals die durch letzteren oft innerhalb des Röhrchens verursachten kleinen Explosionen stattfinden können, welche leicht einen geringen Substanzverlust zur Folge haben können, besonders aber, weil dabei nie ein Teil des Destillates zurückschlägt, d. h. im vorderen, weiten Teil des Röhrchens sich kondensiert, von wo es nur schwer zu vertreiben ist.

12. Bei den Handelsstärkesorten kann man wegen des geringen Gehaltes an Proteinstoffen die Substanz in einem Becher aufschließen; bei Mehl ist die Verteilung in zwei Becher vorzuziehen, da das sich zusammenballende Eiweiß leicht Stärketeilchen einschließt, die dann nicht oder nur schwierig in Lösung zu bringen sind.

13. Bei dem geringen Proteingehalt genügt das Auffüllen auf 250 ccm; das Filtrieren geht glatt von statten, und man bekommt bei der Fällung keine zu großen Flüssigkeitsmengen, was die Methode erheblich erschweren würde.

14. Es stellte sich experimentell heraus, daß bei Handelsstärke eine Alkoholmischung von 60 % zur vollständigen Ausfällung des Stärkenatriums nicht genügt, und wurde deshalb eine solche von 80 % angewendet; da Dextrine nicht vorhanden sind, droht von dieser Seite dabei keine Gefahr.

15. Mais- und Reisstärke gaben unter den gewöhnlichen Bedingungen keine klare, filtrierbare Lösung (vergl. oben No. 4). Es mußte deshalb der Druck bei gleicher Zeitdauer auf 4 1/2 Atm. erhöht werden. Diese Druckhöhe sowohl wie die Zeitdauer darf jedoch keinesfalls überschritten werden, da sonst die Ergebnisse zu niedrig ausfallen. So fand ich bei dreistündigem Erhitzen auf 4 1/2 bis 4 3/4 Atm. bereits 1—2 % weniger Stärke.

Im Anschlusse an die vorstehende ausführliche Schilderung der Methode und der dabei gemachten Beobachtungen seien nunmehr die Resultate meiner Untersuchungen mitgeteilt.

---

3. Die Resultate.

Zur Mehl-Untersuchung diente mir, wie schon bemerkt, ein feines Weizenmehl (No. I), zur Nachkontrolle ein ebensolches (No. II). Die allgemeine Analyse derselben ergab folgende Mittelwerte.

Bestandteile	Mehl No. I	Mehl No. II
Wasser	14,3000 %	14,1225 %
Rohprotein	10,0660 „	8,6650 „
Rohfett	1,2620 „	1,1620 „

[1]) A. a. O.

Bestandteile	Mehl No. I	Mehl No. II
Rohfaser	0,1840 %	0,2080 %
Asche	0,2775 „	0,4625 „
Maltose	1,0186 „	1,0120 „
Dextrine	4,4589 „	5,2480 „
Zusammen	31,5670 „	30,8800 „
Rest von 100	68,4330 „	69,1200 „
Stärke, gewichtsanalytisch	68,4000 „	69,1750 „

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich die völlige Übereinstimmung der gewichtsanalytischen Ergebnisse mit den aus der Differenz von 100 berechneten Werten. Zuvor muß ich jedoch einige Bemerkungen über die Bestimmung der Rohfaser und der Dextrine machen, die ich nach eigenen Prinzipien ausgeführt habe, während die übrigen Werte nach den in den „Vereinbarungen" (siehe oben) aufgenommenen Methoden ermittelt sind.

Die Bestimmung der Rohfaser habe ich in folgender Weise ausgeführt: Mit der Mehlprobe zur Stärkebestimmung zugleich wurden 5 g des Mehles in einem grösseren Porzellanbecher mit etwa 150 ccm Wasser und 5 ccm 10 %-iger Milchsäure im Dampftopf 2 Stunden bei 4 Atmosphären erhitzt. Die Lösung wurde in einem Kolben einmal aufgekocht und mit heißem Wasser auf etwa 500 ccm verdünnt, nach kurzem Absetzenlassen des koagulierten Proteins durch ein dichtes Asbestplattenfilter an der Saugpumpe filtriert und mehrmals mit heißem Wasser nachgespült. Das Filter mit dem Rückstand wurde unter Nachspülen des Trichters mit Wasser in eine Porzellanschale gebracht und mit 200 ccm 1 %-iger Natronlauge $^1/_2$ Stunde lang unter öfterem Umrühren und Ergänzen mit heißem Wasser gekocht. Die Flüssigkeit wurde durch ein weites Asbestfilterrohr an der Saugpumpe abfiltriert, der Rückstand mit 100 ccm ebensolcher Natronlauge zum Sieden erhitzt und in das Röhrchen gebracht. Schale und Röhrchen wurden hierauf dreimal mit je 50 ccm heißen Wassers, dann mit 50 ccm heißen Wassers unter Zusatz von 5 ccm 10 %-iger Salzsäure, mit 50 ccm heißen, dann kalten Wassers, mit Alkohol und endlich Äther, unter Abwischen der Schale und des benutzten Glasstabes mit einer Federfahne, ausgewaschen.

Dies sorgfältige Auswaschen ist nötig, um alle stickstoffhaltige Substanz zu entfernen. Die Röhrchen wurden dann wie bei der Stärkebestimmung getrocknet, gewogen, und nach dem Verbrennen des Inhalts wieder gewogen. Die Differenz mit 20 multipliziert gibt die Rohfaser in Prozenten an. Die hierbei gefundene Zahl (0,184 %) deckt sich mit der nach dem Weender Verfahren (mit Benutzung von Asbestfilterröhrchen) ermittelten Zahl (0,185 %). Der Rückstand war frei von Stickstoff-Substanz.

Die Dextrine wurden zuerst in bekannter Weise im kalt bereiteten wässerigen Auszuge durch Inversion, Kupfer-Reduktion und Abzug des Maltosewertes bestimmt. Hierbei wurden in dem Mehle No. I nur 1,2403 % als Höchstwert gefunden. Wird dieser Wert in die Gesamtanalyse eingesetzt, so ergibt sich eine Differenz von 3,2186 % zwischen dem aus der Differenz von 100 berechneten und dem gewichtsanalytisch gefundenen Werte für Stärke. Die Höhe dieser Differenz überraschte mich und erweckte mir Zweifel an der Zuverlässigkeit der hergebrachten Dextrinbestimmung.

Durch die Beobachtung einer konstanten Differenz zwischen den Ergebnissen der gewichtsanalytischen Stärkebestimmung und dem kolorimetrischen Verfahren von Dennstedt und Voigtländer (vergl. Teil 4) wurde ich dazu geführt, mir einen warmen wässerigen Auszug aus dem Mehle herzustellen.

Da Stärke durch Wasser von 45° noch nicht verändert wird (vergl. Teil 2, Anmerkung 4), verrührte ich je 2 g Mehl mit etwa 100 ccm Wasser von dieser Temperatur ungefähr 5 Minuten lang, ließ gut absetzen und filtrierte die überstehende Flüssigkeit durch ein Asbestplattenfilter mittels der Saugpumpe ab; dies wurde dreimal wiederholt. Nach scharfem Absaugen wurde Filter und Rückstand in den geräumigen Porzellanbecher gebracht, und die Stärke bestimmt; das Ergebnis stimmte mit dem im nicht vorbehandelten Mehle gefundenen vollständig überein. Hieraus ergibt sich, daß die nach der gewichtsanalytischen Methode zur Verbrennung kommende Stärke keine in Wasser (bis zu 45°) löslichen Stoffe, also keine Dextrine enthält. Dieselben mußten vielmehr vollständig in den wässerigen Auszug übergegangen sein.

Das Filtrat von obigen 4 g Mehl wurde auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen (etwa 50 ccm) eingeengt, unter Nachspülen mit heißem Wasser von den Spuren ausgeschiedenen Eiweißes abfiltriert, und in einer gewogenen Platinschale zur Trockne gebracht. Der Trockenrückstand wurde gewogen, dann verascht, und das Gewicht der Asche nebst dem für Maltose berechneten Werte abgezogen. Die Differenz ergab 4,4589% und wurde als Wert für Dextrine in die allgemeine Analyse eingesetzt. Auf dieselbe Weise wurde der Wert für Dextrine bei dem Mehle No. II ermittelt.

Damit will ich keineswegs behaupten, daß dieser Wert nur Dextrine angäbe; jedenfalls umfaßt er neben diesen noch Pektinstoffe und ähnliche Körper, deren Menge aber nur sehr gering sein dürfte. Sicher scheint mir zu sein, daß man auf diese Weise einen genaueren Wert — wenigstens bei feinen Mehlen — für die Dextrine erhält als durch das übliche Inversionsverfahren.

Auffallend ist jedenfalls, daß nach dem Einsetzen der so gefundenen Werte für Dextrine eine völlige Übereinstimmung der aus der Differenz berechneten Werte für Stärke und der gewichtsanalytischen Befunde sich ergibt. Da die Dextrine — auch die geringen Mengen von Amylodextrin — in Wasser von 45° sich sämtlich lösen (vergl. Teil 4), so folgt, wie oben auch nachgewiesen, daß die zur Verbrennung kommenden Stärkeniederschläge frei sind von denselben. Desgleichen wurde nachgewiesen, daß sie vollkommen frei sind von Stickstoff-Substanz. Es muß somit angenommen werden, daß sie tatsächlich den reinen Stärkewert angeben. Ob dieser identisch ist mit absolut reiner Stärke, wird im letzten Teile näher besprochen werden.

Zur Untersuchung von Handelsstärke dienten mir Präparate, welche folgende Zusammensetzung besaßen. Als Maisstärke wurde Maizena untersucht.

	Weizenstärke	Kartoffelstärke	Reisstärke	Maisstärke
Wasser	14,650 %	16,155 %	12,535 %	13,820 %
Protein	0,350 „	0,613 „	0,328 „	0,525 „
Ätherextrakt	0,134 „	0,040 „	0,080 „	0,216 „
Asche	0,185 „	0,265 „	0,485 „	0,435 „
Zusammen	15,319 „	17,073 „	13,428 „	14,996 „
Differenz von 100	84,681 „	82,927 „	86,572 „	85,004 „
Stärke (gewichtsanalytisch)	84,500 „	82,860 „	86,500 „	85,055 „

Die Schwankungszahlen für den Stärkegehalt betrugen bei

Weizenstärke	84,20—84,80 %
Kartoffelstärke	82,74—82,98 „
Reisstärke	86,44—86,56 „
Maisstärke	84,99—85,13 „

Hieraus ergibt sich eine genügende Übereinstimmung zwischen den Differenzwerten und den gewichtsanalytisch gefundenen Zahlen.

Bemerken möchte ich noch, daß ich von einer Untersuchung der Mehle und der Stärkesorten auf Pentosane abgesehen habe, und zwar aus folgendem Grunde.

J. König sagt zwar in seiner Arbeit über die Umgestaltung der Futter- und Nahrungsmittelanalyse[1]), daß die Pentosane, ebenso wie die Stärke, durch Druck im Dampftopf in Lösung gebracht werden, und daß sie, da sie die Hexosane in allen Pflanzenteilen zu begleiten scheinen, selbst in sehr reiner Handelsstärke sich nachweisen lassen, indem diese bei der Destillation von 5 g mit Salzsäure von 1,06 spezifischem Gewicht wägbare Mengen Furfurol gibt. So hat er Pentosane (d. h. Furfurol bildende Substanz) gefunden in

Kartoffelstärke	Weizenstärke	Maisstärke	Reisstärke
1,25 %	1,05 %	2,04 %	1,40 %

Ich kann mich jedoch der ketzerischen Ansicht nicht verschließen, daß es richtiger gewesen wäre, hier zu sagen: Die Substanz hat die und die Menge Furfurol geliefert, statt hieraus direkt auf Pentosane zu schließen und deren Menge prozentualiter zu berechnen. Denn es steht die Tatsache fest, daß die Furfurolbildung nicht allein den Pentosanen zukommt, sondern daß Furfurol bei der Destillation mit verdünnten Säuren auch von anderen Kohlenhydraten bezw. deren Oxydationsprodukten gebildet wird. So gibt Rohrzucker beim Destillieren mit mäßig verdünnter Schwefelsäure nach Mylius sowie nach Stone und Tollens[2]) Furfurol, wenn auch nur wenig; ebenso beim Destillieren mit Salzsäure (Günther und Tollens); nach de Chalmot allerdings nur bis 0,2 % des Zuckers. Croß, Bevan und Beadle[3]) wollen die Bezeichnung Pentosen und Pentosane überhaupt beseitigt wissen und schlagen für die „Furfurol gebende Substanz" die Namen Furfurose und Furfurosan vor, indem sie betonen, daß die Entstehung von Furfurol beim Destillieren von Pflanzenstoffen mit Salzsäure nicht nur durch Arabinose etc. und durch Glukuronsäure, sondern auch durch Oxycellulose oder gewisse Oxydationsprodukte der Kohlenhydrate veranlaßt sein kann.

Ohne Zweifel werden die Pflanzenstoffe, so auch die Bestandteile der Handelsstärke, beim Kochen mit verdünnten Säuren chemisch verändert, so daß es gar nicht ausgeschlossen erscheint, daß hierbei erst entstehende Produkte die „Furfurol gebende Substanz" bilden. Auf Grund der Unsicherheit auf diesem Gebiete glaubte ich die „Furfurol gebende Substanz" nicht berücksichtigen zu sollen, zumal meine gewichtsanalytischen Ergebnisse beste Übereinstimmung mit den aus der Differenz berechneten zeigen.

Betreffs dieser Übereinstimmung kann ein Einwand gemacht werden, der sich auf einen Zweifel an der Richtigkeit der Proteinbestimmung gründet.

Als Mittelwert für den Stickstoffgehalt der Proteinstoffe pflegt man bekanntlich 16 % anzunehmen und demgemäß das Protein durch Multiplikation des gefundenen Stickstoffgehaltes mit 6,25 zu berechnen. Den Faktor 6,25 hat man allgemein als gültig anerkannt. Auch die auf Veranlassung des Bundesrats getroffenen und kürzlich veröffentlichten „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung der Nahrungs- und Genußmittel etc. für das deutsche Reich", welche von einer großen

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 1897, **48**, 96.

[2]) Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate 1895. **2**, 163.

[3]) A. a. O. **2**, 367.

Zahl der hervorragendsten Fachgenossen durchberaten sind, haben ihn aufgenommen. Desgleichen findet er sich in allen bisher gebräuchlichen Werken über Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln, wie König, Bujard und Baier, Thoms etc., obwohl schon seit rund dreißig Jahren bekannt ist, daß im Pflanzeneiweiß auch Stoffe mit höherem Stickstoffgehalt vorkommen. Auch meine Proteinbestimmungen habe ich in dieser üblichen Weise ausgeführt.

Man hat mir nun eingewandt, daß die hierbei resultierenden Zahlen zu hoch seien, weil der wirkliche Stickstoffgehalt im Weizeneiweiß ein höherer, der Faktor also ein kleinerer sei, so daß die Übereinstimmung der Werte für Stärke mit den Differenzwerten nur eine scheinbare wäre.

Daß im Rohprotein des Weizens sich Eiweißstoffe finden, die über 16 %, ja bis 18 % Stickstoff enthalten, steht fest. So enthält Pflanzenalbumin aus Weizen nach Ritthausen[1]) 17,60 % Stickstoff. Der wichtigste stickstoffhaltige Bestandteil der Cerealien, der Kleber, besteht nach demselben Autor aus Glutenfibrin, Gliadin und Mucedin, deren Stickstoffgehalt im Weizenkleber der folgende ist.

	Glutenfibrin	Gliadin	Mucedin
Stickstoff:	16,90 %	18,01 %	16,60 %.

Glutenin oder Glutenkasein, ein Pflanzenkasein, das ebenfalls im Weizen vorkommt, enthält 17,10 % Stickstoff.

Nach Chittenden und Osborne[2]) beträgt der Stickstoffgehalt in

	Glutenfibrin	Gliadin	Glutenin	Edestin
Stickstoff:	16,89 %	17,66 %	17,49 %	18,39 %.

Für den höchsten dieser neun Werte — 18,39 % Stickstoff im Edestin — beträgt der Faktor 5,44. Das Rohprotein in dem von mir untersuchten Weizenmehle No. I beträgt 10,066 %, entsprechend 1,61 % Stickstoff. Mit 5,44 multipliziert würde sich ein Proteingehalt von 8,7584 % ergeben, also 1,3076 % weniger als ich gefunden habe. Dem niedrigsten obiger Werte — 16,60 % Stickstoff im Mucedin — entspricht der Faktor 6,024. Hiermit würde sich der Proteingehalt auf 9,69864 % stellen, also 0,36736 % weniger als meine Zahl angibt. Zieht man aus sämtlichen oben angeführten neun Werten für Stickstoff das Mittel, so beträgt dieses 17,40 %, welchem der Faktor 5,746 entspricht. Als Proteingehalt ergibt sich dann 9,251 %, also 0,815 % weniger, als ich mit dem Faktor 6,25 berechnet habe. Vorausgesetzt, daß wirklich der Stickstoffgehalt des gesamten Rohproteins im Weizen dem aus den obigen Zahlen gezogenen Mittelwerte entspräche, so würde der Differenzwert für Stärke zwar um rund 0,8 % erhöht werden, der gewichtsanalytische Wert also um ebensoviel zu niedrig gefunden sein, was aber das Analysenergebnis nicht wesentlich verändern würde.

Ich kann aber nicht umhin, die Richtigkeit obiger Voraussetzung für fraglich zu halten, solange nicht festgestellt ist, wieviel Prozent die bisher isolierten Proteinstoffe (Gliadin, Glutenin, Edestin etc.) vom gesamten Rohprotein ausmachen. Ich glaube dies umsomehr tun zu sollen, als der Faktor 6,25 zur Zeit allgemein und offiziell bei Aufstellung von Nahrungsmittelanalysen angewendet wird, Wenn auch durch die Untersuchungen von Chittenden, Osborne, Ritthausen etc. un-

---

[1]) Ritthausen, Die Eiweißkörper der Getreidearten. 1872.

[2]) V. Grießmayer, Die Proteide der Getreidearten. 1897.

zweifelhaft dargetan ist, daß sich im Pflanzeneiweiß Stoffe mit höherem Stickstoffgehalt vorfinden, als man früher angenommen hat, so kann man, meine ich, doch andererseits nicht ganz über die Untersuchungen älterer Forscher hinweggehen, zumal wenn sie eine Autorität besitzen wie Justus von Liebig.

Liebig, wohl unstreitig Autorität auf diesem Gebiete, dessen Werke man klassisch genannt hat, dessen Untersuchungen unvergänglichen Wert besitzen, — Justus von Liebig bringt in seinem Werke „Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie“ [1]) mehrere Analysen von Pflanzeneiweißstoffen, die hier mitgeteilt sein mögen. Die mit einem Sternchen bezeichneten Analysen sind in dem chemischen Laboratorium in Gießen ausgeführt.

Pflanzenfibrin (Kleber):	*15,359 % N [2])	*15,810 % N [2])	*15,809 % N [2])	*15,580 % N [3]).
Pflanzenalbumin [4]):	*15,850 % N (Roggen),		*15,920 % N (Weizen).	
Pflanzenkasein:	*15,672 % N [5]),		*15,890 % N [6]).	

Diesen acht Analysen gegenüber steht eine einzige (Boussingault), welche für Pflanzenalbumin 18,40 % Stickstoff angibt; doch findet sich bei dieser keine Angabe über das untersuchte Material.

Liebig betont im Text (Seite 48 und 49) ausdrücklich: „Die chemische Untersuchung der drei genannten Substanzen (Pflanzen-Fibrin, -Albumin, -Kasein) hat zu dem interessanten Resultate geführt, daß sie einerlei organische Elemente in dem nämlichen Gewichtsverhältnisse enthalten, und, was noch weit merkwürdiger ist, es hat sich ergeben, daß sie identisch sind in ihrer Zusammensetzung mit den Hauptbestandteilen des Blutes, mit Fibrin und Albumin. — Es verdient ganz besonders hervorgehoben zu werden, daß hier unter einer gleichen Zusammensetzung nicht bloß eine ähnliche gemeint ist.“ Diese Worte bedürfen keines Kommentars.

So lange also nicht nachgewiesen ist, daß das gesamte sog. Rohprotein des Weizens, d. h. die gesamte stickstoffhaltige Substanz von den neuerdings isolierten Stoffen mit höherem Stickstoffgehalt gebildet wird, glaube ich mit Recht an dem bisher vereinbarten Faktor 6,25 festhalten zu sollen und meine gewichtsanalytischen Ergebnisse für Stärke als mit den aus der Differenz von 100 berechneten übereinstimmend bezeichnen zu dürfen. Es wäre ja auch auffallend, daß, wenn wirklich mein Verfahren selbst einen merklichen Fehler enthielte, — und das müßte man annehmen, wenn die Übereinstimmung der Resultate nur eine scheinbare wäre —, daß die Ergebnisse bei Handelsstärke so vorzüglich übereinstimmen, bei denen doch eine etwaige Abweichung im Proteingehalt bei der geringen Menge des Proteins gar nicht in Betracht käme.

Ich hoffe hiermit etwaige Bedenken bezüglich der Methode zerstreut zu haben, und wende mich nun zu einer kritischen Betrachtung der Resultate selbst.

---

[1]) Braunschweig 1842.
[2]) Scherer, (Ann. d. Chem. u. Pharm. **40**, 7.
[3]) Jones, Ebenda **40**, 65.
[4]) Jones, Ebenda **40**, 66.
[5]) Scherer, Ebenda **40**, 8.
[6]) Jones, Ebenda **40**, 67.

4. Kritik der Resultate.

Wenn man die neueren Methoden der Stärkebestimmung betrachtet, welche eingangs dieser Abhandlung erwähnt und näher beleuchtet wurden, so kann es dem aufmerksamen Beobachter nicht entgehen, daß dieselben sich durchweg nicht zu einer vergleichenden Kritik mit meiner Methode eignen, teils weil sie sich nicht auf alle vorkommenden Fälle gleichmäßig anwenden lassen, teils weil sie — ebenso wie die älteren Methoden — anerkanntermaßen schon auf Grund der Art und Weise ihres Verfahrens ungenaue Resultate geben müssen. Bei einer indirekten Methode muß ja ohne weiteres die Möglichkeit erheblicher Fehlerquellen zugegeben werden.

Allein das kolorimetrische Verfahren von Dennstedt und Voigtländer scheint auf Genauigkeit Anspruch erheben zu dürfen, weil die Bestimmung gleichfalls eine direkte ist und es feststeht, daß die Stärke allein die charakteristische Blaufärbung mit Jod gibt; zudem läßt sie sich auf alle vorkommenden Fälle anwenden. Aus diesen Gründen habe ich diese Methode einer genauen Nachprüfung unterzogen und ihre Resultate mit den von mir erzielten gewichtsanalytischen verglichen.

Eine kolorimetrische Bestimmung der Stärke mittels der blauen Jodstärke erscheint ja auf den ersten Blick wegen ihrer anscheinenden Einfachheit als das Ideal eines Stärkebestimmungsverfahrens. Indes erhoben sich auch von vornherein gegen ihre Zuverlässigkeit leise Zweifel, zunächst wegen der Schwierigkeit einer vollkommenen und gleichmäßigen Hydratisierung der Stärke, dann aber auch wegen der mehr oder weniger subjektiven Beurteilung der Farben-Intensitäten. Da aber die erste Schwierigkeit durch Anwendung von Hochdruck zu beseitigen ist, die zweite bereits bei verschiedenen Bestimmungen, z. B. bei der kolorimetrischen Bestimmung des Eisens, der salpetrigen Säure, des Ammoniaks im Wasser, durch die außerordentliche Schärfe der betreffenden Reaktionen so gut wie ausgeschlossen erscheint, blieb die Möglichkeit zur Erreichung einer brauchbaren kolorimetrischen Stärkebestimmung gegeben.

Nachdem E. Seifert's[1]) Versuch, die blaue Jodstärke zur quantitativen Bestimmung zu benutzen, durch F. W. Küster's[2]) Untersuchungen als hinfällig erwiesen war, haben Dennstedt und Voigtländer[3]) die Aufgabe auf kolorimetrischem Wege zu lösen versucht.

Ihr Verfahren ist kurz folgendes.

In reiner Stärke (Weizen-, Kartoffel- oder Maisstärke) wird Wasser, Asche, Ätherextrakt, Protein bestimmt und die Stärke aus der Differenz von 100 berechnet. Die 0,5 g Stärke entsprechende Menge Substanz, auf vier Stellen genau abgewogen, wird in einem zwei Liter fassenden Kolben eine Stunde lang mit einem Liter Wasser in lebhaftem Sieden gehalten. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit in einem Meßcylinder auf ein Liter aufgefüllt, gemischt und stehen gelassen, damit sich die Stärkecellulose zu Boden setzt. Die überstehende Flüssigkeit wird in eine Bürette gefüllt, aus welcher je 5 ccm in 100 ccm fassende, gleichmäßige Mischcylinder, die in halbe ccm geteilt sind, abgemessen werden. In jeden Cylinder läßt man einen Tropfen

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 15.

[2]) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1895, 28, 783.

[3]) Forsch.-Ber. über Lebensmittel 1895, 2, 173.

einer etwa 2 %-igen Jodjodkaliumlösung fließen und füllt auf 100 ccm auf. Man erzielt auf diese Weise eine Genauigkeit von etwa 2 %.

Genauer wird die Einstellung dadurch, daß in drei bis vier Cylinder je 4,9 ccm und in ebensoviele je 5,1 ccm Lösung gegeben werden; von jenen wird die hellste, von diesen die dunkelste Färbung ausgewählt und die zu untersuchende Lösung zwischen beide eingestellt.

Zur Bestimmung des Stärkegehaltes wird die 0,5 g Trockensubstanz entsprechende Menge des Untersuchungsobjektes abgewogen und wie oben behandelt. Die Bestimmung wird mit je 5 ccm Flüssigkeit bei ungleichem Volumen ausgeführt, indem die Cylinder mit Wasser bis zur gesuchten Farbenintensität aufgefüllt und die Prozente in der Trockensubstanz unmittelbar abgelesen werden.

Bei stärkearmen Materialien werden 6, 7, 8 ccm verwendet und die Resultate entsprechend umgerechnet, da sonst die Cylinder nur zu einem geringen Teile gefüllt werden, was das Vergleichen der Farbenstärke erschweren würde; am besten sollen soviel ccm verwendet werden, daß die Cylinder bei der Einstellung auf 80 bis 90 ccm gefüllt sind. Es soll auf diese Weise eine Genauigkeit bis zu 0,5 % herab erzielt werden können, vorausgesetzt allerdings, daß man den Durchschnitt von wenigstens dreißig Einstellungen nimmt. Mehl muß man mit Alkohol, Äther und Alkohol vor dem Kochen behandeln, weil es häufig eine violette Farbe gibt statt der rein blauen.

Bei der Nachprüfung dieses Verfahrens habe ich auf Grund von Überlegung und Versuch folgenden Weg eingeschlagen.

Dennstedt und Voigtländer geben an, daß bei Mehlen, besonders weniger feinen, oft ein Violett entsteht statt Blau, wodurch ein Vergleich mit der Normallösung — so nenne ich die zum Vergleich dienende Lösung der Reinstärke von bekanntem Gehalt — unmöglich wird, und daß in solchem Falle eine Vorbehandlung des Mehles mit Alkohol, Äther, und wieder Alkohol zu erfolgen hat. Es stellte sich nun heraus, daß auch bei dem mir zur Untersuchung dienenden, sehr feinen Weizenmehle diese Vorbehandlung nötig war, um vergleichbare Farbentöne zu erzielen. Vielleicht rührt der ins Rötliche gehende Farbenton von einem gummiähnlichen Stoffe oder vom Fette her, dessen Menge mit der Rohfaser zu wachsen scheint, woraus sich dann das intensivere Rötlichblau bei geringeren Mehlen erklären würde. Die von diesem uubekannten Stoffe herrührende Farbe bleibt als schwaches Violett bestehen, wenn die blaue Jodstärke durch Zusatz von Natriumkarbonat zerstört wird. Die Vorbehandlung selbst geschah in dem zum Hochdruckverfahren zuerst von G. Baumert und H. Bode benutzten Porzellanbecher. Zum Abfiltrieren des Alkohols und Äthers an der Saugpumpe wurde ein kleines Asbestplattenfilter vorgezogen, wobei man nur darauf acht zu geben hat, daß die an einem Glasstabe herablaufende Flüssigkeit möglichst nicht die Trichterwandung berührt. Das Filter wurde dann in den Becher gebracht, und dieser unter Nachspülen des Trichters mit Wasser aufgefüllt.

Zur Herstellung der Lösungen kochen Dennstedt und Voigtländer die Stärke resp. das Mehl eine Stunde mit sehr viel Wasser, wobei, wie sie selbst angeben, keine eigentliche Lösung, sondern nur eine die verkleisterte Stärke in feinster Verteilung enthaltende Flüssigkeit entsteht, aus der sich beim Stehen nur die Hüllen der Stärkekörner (Stärkecellulose) absetzen, während die eigentliche Stärkesubstanz (Stärkegranulose) in Lösung bleibt.

Aus verschiedenen Gründen, namentlich aber des langsamen Absetzens der Stärkecellulose wegen, und um das Ergebnis der kolorimetrischen Methode mit dem des gewichtsanalytischen Verfahrens direkt vergleichen zu können, zog ich die Lösung der Stärke unter Druck dem bloßen Kochen vor, und zwar wurde eine Stunde lang bei 3 bis 3 1/2 Atmosphären erhitzt. Die unter Nachspülen mit heißem Wasser in einen Liter-Kolben gebrachte Lösung wurde dann noch zehn Minuten gekocht, worauf man sicher sein kann, daß sämtliche Stärke (Granulose und Cellulose) sich in Lösung befindet. Außerdem tritt dabei eine Zeitersparnis gegen das obige Verfahren ein. Selbstverständlich werden dann die Resultate nicht umgerechnet im Verhältnis von 90,5 : 100 (Granulose: Granulose + Cellulose), wie es beim einfachen Kochen nach der Originalvorschrift nötig wird.

Der von Dennstedt und Voigtländer erwähnte Umstand, daß für viele pflanzlichen Stoffe, besonders geringere Mehle, einfaches Kochen vorzuziehen sei, weil bei der Druckbehandlung Stoffe gelöst werden könnten, welche die reine Blaufärbung stören, kam bei der vorliegenden Prüfung nicht in Betracht und wird meines Erachtens durch eine geeignete Vorbehandlung zu beseitigen sein. Da diese störenden Stoffe wohl zu den pektin- und gummiähnlichen oder zu den Fetten gehören, ließen sie sich beseitigen, unter Anlehnung von Grandeau's[1]) Verfahren, durch Behandlung mit schwacher (2 %-iger) heißer, alkoholischer Kalilauge (wodurch auch Fett und Eiweiß beseitigt werden), Filtrieren durch Asbestfilter, Nachwaschen mit heißem Alkohol, endlich, nach Zusatz von Wasser genaues Neutralisieren mit schwacher (1 %-iger) Milchsäure unter Zusatz von wenig Phenolphtalein.

Statt des Zusatzes von einem Tropfen einer etwa 2 %-igen Jodjodkaliumlösung wurden, der größeren Gleichmäßigkeit wegen, genau 0,5 ccm einer etwa 0,2 %-igen solchen Lösung mittels einer Bürette zur Herstellung der Färbungen verwendet.

Da bei dem Hochdruckverfahren neben der Stärkegranulose auch die Stärkecellulose gelöst wird, wurden von der Normallösung, um hellere, vergleichbarere Farbentöne zu erzielen, statt 5 ccm nur 2,5 ccm zur Herstellung der Vergleichsflüssigkeit verwendet. Es wurden, entsprechend dem Vorschlage von Dennstedt und Voigtländer, von je 3 bis 4 Cylindern mit 2,4 und 2,6 ccm der hellste resp. dunkelste Farbenton ausgewählt, um die zu untersuchende Flüssigkeit zwischen beide einzustellen, da — wie aus den Ausführungen von Dennstedt und Voigtländer schon selbst hervorgeht — auch bei der gleichen Anzahl von ccm Schwankungen in den Farbenstärken vorkommen.

Während die genannten Autoren mit ungleichem Volumen arbeiten, schien es mir zweckmäßiger, gleiche Flüssigkeitsmengen miteinander zu vergleichen, weil hierdurch der Fehler des subjektiven Empfindens vermindert wird. Dennstedt und Voigtländer empfehlen selbst, bei der Einstellung am besten so zu verfahren, daß die Cylinder auf 80 bis 90 ccm gefüllt sind; bei stärkearmen Materialien sollen daher 6, 7, 8 und mehr ccm verwendet werden. Im übrigen war es mir unmöglich, Unterschiede in den Farbenstärken bei 1, 2, ja 5 ccm Volumdifferenz mit annähernder Genauigkeit festzustellen. Es wurde deshalb — nicht um eine wirklich brauchbare Abänderung zu treffen, sondern lediglich der größeren Einfachheit und immerhin etwas größeren Genauigkeit wegen — vorgezogen, mit gleichen Flüssigkeitsmengen zu arbeiten, obwohl sich auch hier, wie unten gezeigt werden wird, besonders bei stärkereichen Stoffen, Mißstände ergeben.

---

[1]) Grandeau, Handbuch f. agrikulturchem. Anal. 1876, 206.

Zu den Versuchen wurden auf 100 ccm graduierte, gleich weite, farblose Cylinder verwendet und, wie folgt, verfahren.

Durch einige Vorversuche wird die ungefähre Stärkemenge in der zu prüfenden Lösung ermittelt, darauf wird mit 5 Cylindern mit je 0,2 ccm Differenz weiter gearbeitet. Die zu untersuchende Lösung läßt man aus einer Bürette zufließen. Zur Berechnung hat man nur, bei 5 ccm Normallösung als Vergleichsflüssigkeit (auf 100 ccm aufgefüllt), 500 durch die Zahl der verbrauchten ccm zu dividieren, bei 2,5 ccm Normallösung natürlich 250, um die Prozentzahl zu erhalten.

Im vorliegenden Falle wurde zur Herstellung der Normallösung eine Weizenstärke verwendet, deren Analyse ergab:

Wasser	14,650 %
Asche	0,185 „
Ätherextrakt	0,134 „
Protein	0,350 „
zusammen	15,319 „
so daß verbleiben für Stärke .	84,681 „

Es entsprachen demnach 0,59045 g Substanz 0,5 g Reinstärke. Von dem zu untersuchenden Weizenmehle wurden 0,5 g Substanz statt der 0,5 g Trockensubstanz entsprechenden Menge verwendet. Indirekt (aus dem Rest von 100) waren in dem Mehle 71,216 % Stärke[1]) ermittelt worden, welche Zahl schon für sich zu hoch erscheint, während das gewichtsanalytische Verfahren nur 68,5 % ergab; bei dem kolorimetrischen Verfahren wurden aber als genauester Wert nur 64,1 % ermittelt, also rund 4,5 % weniger als nach genannter Methode. Um nun zu entscheiden, ob die von mir erwähnten Abänderungen der Methode von Dennstedt und Voigtländer das Ergebnis derselben ungünstig beeinflußt hatten, bat ich Herrn Professor Dr. Dennstedt unter Übersendung einer Probe des betreffenden Mehles, dessen Stärkegehalt kolorimetrisch nach seinem Verfahren zu bestimmen. Er hat diesem Wunsche in liebenswürdigster Weise entsprochen, indem er sowie Herr Dr. Voigtländer unabhängig voneinander mehrere Bestimmungen ausführten, deren Mittelwert 64,16 % Stärke[2]), also eine völlige Übereinstimmung mit der von mir gefundenen Zahl 64,10 % ergab. Hieraus ergibt sich, daß die von mir getroffenen Abänderungen des Verfahrens das Resultat nicht ungünstig beeinflussen.

Der so durch drei völlig voneinander unabhängige Untersuchungen gefundene Stärkegehalt von rund 64 % erscheint für ein feines Weizenmehl etwas niedrig, in welcher Qualität man ja durchschnittlich 68 % Stärke anzunehmen pflegt. Ein von Dennstedt und Voigtländer bei ihrer Arbeit über die Zusammensetzung und Beurteilung der einzelnen Mahlprodukte des Weizens[3]) untersuchtes Mehl „Beste Qualität I“ hatte kolorimetrisch auch nur 63,4 % Stärke ergeben; aber nach der Gesamtanalyse mit ihrem hohen Rohfasergehalte dürfte dieses Mehl kein feinstes Weizenmehl gewesen sein. Das von mir untersuchte Mehl enthielt nur 0,25 % Rohfaser. (In der Analyse des genannten Hamburger Mehles sind Gummi- und Pektinstoffe mit 3,01 % aufgeführt, eine Zahl, die im folgenden vielleicht ihre Erklärung mit finden dürfte.)

---

[1]) Dextrinwert nach der Inversionsmethode berechnet; vergl. Teil 3.

[2]) Briefliche Mitteilung vom 28. Februar 1903.

[3]) Forschungsberichte über Lebensmittel 1895, 2, 230.

Angesichts dieser Differenz von rund 64 und 68 % Stärke entsteht bei dem von mir untersuchten Mehle die Frage, welcher von den beiden Werten der richtigere ist. Die Tatsache, daß die Blaufärbung mit Jod nur der Stärke zukommt, würde für die erstere Zahl sprechen, woraus dann folgen würde, daß bei dem gewichtsanalytischen Verfahren (und auch bei der Inversionsmethode) noch ein anderer Stoff mit bestimmt wird, der sich bei diesen Bestimmungen genau wie Stärke verhalten haben müßte, ohne aber die charakteristische Blaufärbung mit Jod zu geben. Ob dies der Fall ist, und welcher Art dieser Stoff sein mag, der sich bisher jeder der bekannten Untersuchungsmethoden entzogen und dadurch den wahren Stärkewert vergrößert hat, wird weiter unten beleuchtet werden. Nach brieflicher Mitteilung des Herrn Professor Dr. Dennstedt[1]) sind im Weizen „ganz erhebliche Mengen von Kohlenhydraten enthalten, die zwischen der Stärke und dem Dextrin in der Mitte stehen und bei der gewichtsanalytischen Methode mit als Stärke bestimmt werden". Andererseits ist immer zu bedenken, daß das kolorimetrische Verfahren von Dennstedt und Voigtländer, worüber die genannten Autoren selbst nicht im Zweifel sind, keine absolut genaue wissenschaftliche Methode ist, wenn sie auch angeben, daß man mit ihr eine Genauigkeit bis zu 0,5 % Stärke und darunter erzielen kann.

Daß trotzdem, namentlich bei hochwertigen, also feinen Weizenmehlen, die Ergebnisse zu niedrig ausfallen können, zeigt folgende Betrachtung.

Arbeitet man mit 5 ccm Normallösung als Vergleichsflüssigkeit, so entsprechen die zur Erzielung der gleichen Farbenintensität bei gleichem Volum erforderlichen ccm der zu prüfenden Lösung dem in folgender Tabelle angeführten Prozentgehalt. In der dritten Reihe sind die Differenzen zwischen je zwei Prozentzahlen aufgeführt.

Stärkelösung	Stärke	Differenz	Stärkelösung	Stärke	Differenz
5 ccm	100,00 %	—	13 ccm	38,46 %	3,19 %
6 „	83,33 „	16,67 %	14 „	35,71 „	2,75 „
7 „	71,42 „	11,91 „	15 „	33,33 „	2,38 „
8 „	62,50 „	8,92 „	16 „	31,25 „	2,08 „
9 „	55,55 „	6,95 „	17 „	29,41 „	1,84 „
10 „	50,00 „	5,55 „	18 „	27,77 „	1,64 „
11 „	45,45 „	4,55 „	19 „	26,31 „	1,46 „
12 „	41,65 „	3,80 „	20 „	25,00 „	1,31 „

Aus dieser Tabelle ergibt sich, daß auf die Differenz von je 1 ccm eine erhebliche Prozentzahl fällt, und zwar von der außerordentlich hohen Zahl 16,67 % ziemlich rasch fallend auf rund 2 %. Für hochwertige Mehle kommen die Zahlen für 7 und 8 ccm in Betracht. Hier verteilen sich auf die Differenz von 1 ccm 8,92 %, das macht für je 0,2 ccm im Durchschnitt 1,784 %. Nun konnte ich aber selbst Differenzen von nur 0,2 ccm kaum mit absoluter Genauigkeit in den Farbenstärken unterscheiden. Es kommt z. B. häufig vor, daß ein Cylinder mit 7,0 ccm sogar einen helleren Farbenton zeigt, als ein solcher mit nur 6,8 ccm. An eine Genauigkeit ist also bei solchen kleinen Differenzen kaum zu denken. Besser gestalten sich schon die Verhältnisse für die Werte von 50 bis 40 %, von einiger Genauigkeit aber kann erst bei den Werten von 30 % abwärts gesprochen werden.

Wendet man 2,5 ccm Normallösung zur Vergleichsflüssigkeit an, wie es ja bei

[1]) Vom 5. März 1903.

Anwendung des Hochdruckverfahrens sich als nötig herausstellte, so gestalten sich die Verhältnisse, wie folgt:

2,5 ccm = 100,00 %
3,0 „ = 83,33 „
3,5 „ = 71,42 „
etc.

Es entfallen also die oben bezeichneten Differenzen hier sogar auf nur je 0,5 ccm, wodurch die Ungenauigkeit natürlich noch ganz erheblich vergrößert wird.

Würde man mehr ccm Normallösung verwenden, so fallen die Farbenintensitäten zu dunkel aus, um feinere Unterscheidungen zu ermöglichen. Wollte man andererseits, weniger als 0,5 g Mehl, z. B. 0,25 g in Arbeit nehmen, so würde hierdurch die Unzuverlässigkeit in der Einstellung zwar scheinbar verringert werden, wie die folgende Tabelle zeigt, in Wirklichkeit aber die gleiche bleiben, weil z. B. die Differenz von 71,42 zu 62,50 % = 8,92 % oben zwar auf 1 ccm, hier auf 2 ccm sich verteilt, dafür aber auch die Genauigkeit in der Unterscheidung der Farbenstärken entsprechend verringert ist, so daß, wenn oben 0,2 ccm zur einigermaßen sicheren Unterscheidung notwendig sind, hier 0,4 ccm zur gleichen Sicherheit erforderlich wären.

Auf 5 ccm Normallösung (0,5 %oo) bezogen, würden sich die Werte folgendermaßen stellen.

Stärkelösung	Stärke	Differenz	Stärkelösung	Stärke	Differenz
10 ccm	100,00 %	—	16 ccm	62,50 %	4,16 %
11 „	90,90 „	9,10 %	17 „	58,82 „	3,68 „
12 „	83,33 „	7,57 „	18 „	55,55 „	3,27 „
13 „	76,92 „	6,41 „	19 „	52,63 „	2,92 „
14 „	71,42 „	5,50 „	20 „	50,00 „	2,63 „
15 „	66,66 „	4,76 „			

Auf 2,5 ccm Normallösung bezogen, verschlimmert sich das Verhältnis entsprechend wie oben, indem dieselben Differenzen auf nur je 0,5 ccm entfallen.

Das Verhältnis würde auch das gleiche bleiben, wenn man nur 0,1 g Mehl im Liter lösen wollte (wobei übrigens von einer wirklichen Durchschnittsprobe wohl kaum die Rede sein könnte). Hier würden sich die Zahlen, auf 5 ccm Normallösung (0,5 %oo) bezogen, stellen, wie folgt:

Stärkelösung	Stärke	Differenz	Stärkelösung	Stärke	Differenz
25 ccm	100,00 %	—	35 ccm	71,42 %	—
26 „	96,15 „	3,85 %	36 „	69,44 „	1,98 %
27 „	92,59 „	3,56 „	37 „	67,56 „	1,88 „
	etc.		38 „	65,78 „	1,78 „
			39 „	64,10 „	1,68 „
			40 „	62,50 „	1,60 „

Es würde jedoch auch hier die Unsicherheit in der Unterscheidung der Farbentöne im Verhältnis die gleiche sein wie oben, weil dieselbe geringe Intensitätsdifferenz, die zuerst oben auf nur 1 ccm entfiel, hier auf 5 ccm sich verteilen würde, wobei eine genaue Nuancierung gänzlich verschwimmen muß. Auch durch Verwendung einer schwächeren Normallösung würde nichts gewonnen werden. Wollte man z. B. eine Mehllösung von 0,1 %oo auf eine Normallösung von 0,1 %oo einstellen, so würden sich die Zahlen, auf 10 ccm Normallösung bezogen, genau so stellen, wie wenn man

eine Mehllösung von 0,25 ‰ auf 5 ccm einer Normallösung von 0,5 ‰ einstellen würde (siehe oben).

Diese Versuche und Berechnungen zeigen, daß die Farbenstärken doch nicht, wie Dennstedt und Voigtländer annehmen, stets genau der hydratisierten Stärkemenge proportional sind, resp. daß die Farbenreaktion der blauen Jodstärke keine in den geringsten Differenzen so genau zu unterscheidende ist, wie z. B. die bei den im Anfang erwähnten Wasseruntersuchungen vorkommenden Farben-Reaktionen. Der Grund hierfür wäre vielleicht in Größenunterschieden der hydratisierten Stärkemolekülkomplexe zu suchen, was allerdings bei einer unter Hochdruck erfolgten Lösung wiederum nicht annehmbar erschiene.

Ohne Zweifel liefert das kolorimetrische Verfahren von Dennstedt und Voigtländer — eventuell mit Berücksichtigung der von mir erwähnten Abänderungen — zur technischen Beurteilung brauchbare Ergebnisse überall da, wo nur die Reinstärke, die allein mit Jod sich bläut, in Frage kommt, nicht aber zugleich die diesen nahestehenden Kohlenhydrate, welche die Differenz zwischen den Ergebnissen des kolorimetrischen und des gewichtsanalytischen Verfahrens verursachen.

Diese Differenz nun, welche zwischen den Resultaten beider Methoden bei Mehlen besteht, scheint für diese konstant zu sein, während die Ergebnisse bei Handelsstärken völlig übereinstimmen.

So fand ich in den von mir untersuchten feinen Weizenmehlen folgende Werte:

Art der Bestimmung	Mehl No. I	Mehl No. II
Gewichtsanalytisch	68,400 %	69,175 %
Kolorimetrisch	64,160 „	64,930 „
Differenz	4,240 „	4,245 „

Diese Differenz muß, zumal wegen ihrer Größe, überraschen, wenn man einerseits bedenkt, daß die blaue Jodreaktion nur der reinen Stärke zukommt, andererseits daß die gewichtsanalytischen Ergebnisse mit den Resultaten der Gesamtanalysen sich zu 100 ergänzen. Zu ihrer Erklärung stellte ich folgende Versuche an:

Nach Maurizio[1]) sind „am Aufbau des Stärkekorns neben Wasser und einer geringen Menge von eingelagerten Aschenbestandteilen Kohlenhydrate von der Formel $C_6H_{10}O_5$ beteiligt; in den gewöhnlichen Stärkekörnern finden sich außer der Amylose (α- und β-Amylose, erstere = Stärkecellulose [Nägeli], A. Meyer, Jena, 1894) und einem Spaltungsprodukte dieser, dem Amylodextrin, keine anderen Stoffe vor.“ Meine Vermutung ging daher zuerst auf Amylodextrin, welches nach Tollens[2]) in kaltem Wasser wenig, in heißem leicht löslich ist und durch 40 %-igen Alkohol gefällt werden soll, und auf Erythrodextrin, welches nach demselben in heißem 50 %-igen Alkohol kaum löslich ist.

Ich zog das Mehl No. II mit Wasser von 45° aus, wobei die Stärke als solche sowie das gewichtsanalytische Ergebnis der Stärkebestimmung nicht verändert wird (vergl. oben, Teil 2 und 3). Dieser Auszug enthält die gesamten Dextrine, denn ein mit käuflichem, reinem Dextrin angestellter Versuch zeigte, daß sich dasselbe in Wasser von 45° vollständig auflöst, obwohl es auch Amylodextrin und Erythrodextrin enthält. Die Lösung dieses käuflichen Dextrins wurde mit Alkohol gefällt und genau so behandelt wie die Stärke bei der gewichtsanalytischen Bestimmung. Es zeigte sich, daß von 1 g Dextrin rund

[1]) Handbuch der Stärkefabrikation 1903, 155, 158.

[2]) Tollens, Handbuch der Kohenhydrate 1895, II. 188.

30 %, von 0,2 g Dextrin rund 20 % wiedergefunden wurden, wobei allerdings noch zu bemerken ist, daß hierbei die Dextrine mit 70 %-igem Alkohol gefällt und ausgewaschen wurden, während bei der Stärkebestimmung im Mehl ein Alkohol von nur 60 % zur Anwendung kommt. Die erhaltenen Niederschläge erwiesen sich, in Wasser gelöst und mit Jod geprüft, als aus Amylodextrin (vielleicht mit etwas Erythrodextrin) bestehend. Aber es ergibt sich zugleich, daß mit der Menge des in der Lösung vorhandenen Dextrins die bei der gewichtsanalytischen Bestimmung wiedergefundene Menge in ungleich größerem Maße abnimmt.

Ich stellte mir nun einen wässerigen Auszug (bei 45°) aus 12 g Mehl her, den ich nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade auf etwa 50 ccm, Abfiltrieren von ausgeschiedenem Eiweiß und Nachwaschen mit heißem Wasser, auf 100 ccm auffüllte. Davon wurden 50 ccm mit 5 ccm 10 %-iger Natronlauge und dem nötigen Asbest versetzt und genau wie bei der Stärkebestimmung mit 60 %-igem Alkohol weiterbehandelt. Die Untersuchung ergab 0,0254 g zur Verbrennung kommendes Dextrin (von 0,315 g, die in obigen 50 ccm enthalten waren), also 0,423 % des Mehles. Weiter wurden 25 ccm von obiger Dextrinlösung zur Trockne gebracht und aus dem Trockenrückstand nach Abzug der Asche und des Maltosewertes die Menge des Gesamt-Dextrins berechnet; dieselbe betrug 5,248 % des Mehles. Die letzten 25 ccm der Lösung endlich wurden analog der Stärke gefällt und weiterbehandelt, aber zum Schluß wurde das Röhrchen mit heißem Wasser ausgewaschen. Die so gewonnene Lösung wurde mit Jod geprüft und zeigte weder Violett- noch Rotfärbung.

Aus dieser Untersuchung der Dextrine des Mehles folgt, daß die Löslichkeit derselben in verdünntem Alkohol mit ihrer Menge abnimmt, wenigstens bei Einhaltung des bei der Stärkebestimmung angewendeten Verfahrens, so daß bei einer Lösung von rund 0,315 g Dextrinen (entsprechend 6 g Mehl) rund 0,0254 g wiedergefunden werden, d. h. zur Verbrennung kommen, während bei Anwendung der Hälfte der Dextrine, also 0,1575 g (entsprechend 3 g Mehl) bei sonst ganz gleicher Behandlung dieselben vollständig in Lösung bleiben, resp. ausgewaschen werden. Es ergibt sich hieraus von selbst, daß bei der Stärkebestimmung in 2 g Mehl (mit rund 0,105 g Dextrinen), von denen nur 0,2 g zur Fällung gelangen (also mit nur 0,0105 g Dextrinen), die Dextrine vollständig ausgewaschen werden und nicht mit zur Verbrennung und Wägung kommen.

Die beobachtete Differenz kann also nicht auf Dextrine zurückgeführt werden. Da dieselbe, wie nachgewiesen, nicht durch einen in Wasser (bis zu 45°) löslichen Stoff verursacht wird, kam ich auf die Vermutung, es könnten hier vielleicht dieselben Stoffe im Spiele sein, durch welche bei der kolorimetrischen Bestimmung häufig eine Störung der reinen Blaufärbung hervorgerufen wird. Nach dem Verfahren von Dennstedt und Voigtländer werden dieselben durch eine Vorbehandlung des Mehles mit Alkohol und Äther beseitigt. Dextrine können dies natürlich nicht sein, da sie in diesen Agentien nicht löslich sind. So versuchte ich es mit einer Alkoholextraktion.

Ein Versuch mit 90 %-igem Alkohol, bei welchem 10 g Mehl mit 200 ccm desselben eine Stunde lang im siedenden Wasserbade am Rückflußkühler behandelt wurden, fiel negativ aus. Der Trockenrückstand des alkoholischen Auszuges enthielt in der Hauptsache nur Fett, Maltose und etwas Asche. Ebenso vergeblich war ein Versuch, bei dem das mit Wasser von 45° von den Dextrinen befreite Mehl mit 25 %-igem Alkohol extrahiert wurde. Die Störung der Blaufärbung rührt also wahrscheinlich hauptsächlich vom Fett her.

Somit sind die fraglichen Stoffe weder in 90 %-igem noch in 25 %-igem Alkohol löslich, und eine Trennung von der Stärke ist auf diese Weise so wenig wie durch Wasser bis zu 45° durchführbar. Die beobachtete Differenz wird also aller Wahrscheinlichkeit nach durch einen oder mehrere Stoffe hervorgerufen, welche sich der Stärke analog verhalten, in kaltem Wasser und solchem von 45° unlöslich sind und mit Jod keine Blaufärbung geben. Es bleibt daher die Frage offen, ob das gewichtsanalytische oder das kolorimetrische Verfahren den wahren Stärkewert in Mehlen angibt. Entweder liefert letzteres zu niedrige Ergebnisse, wogegen allerdings die Übereinstimmung mit der gewichtsanalytischen Bestimmung in Reinstärke zu sprechen scheint, oder, was wahrscheinlicher ist, es sind im Mehl rund 4 % eines Stoffes enthalten, welcher definiert werden kann als modifizierte Stärke, die mit Jod sich nicht bläut, aber im übrigen genau wie Stärke sich verhält. Ich weise dabei nochmals auf die oben zitierte briefliche Mitteilung des Herrn Prof. Dr. Dennstedt vom 5. März 1903 hin.

Es entstand nun bei der gewichtsanalytischen Untersuchung der Reinstärke des Handels die Frage: Wo bleiben hier die 4 % jenes unbekannten Stoffes? Da bei der Herstellung der Handelsstärke, namentlich nach dem alten, sog. Halle'schen oder Sauerverfahren, eine saure Gärung stattfindet, vermutete ich, daß hierbei jener Stoff in lösliche Form übergeführt und ausgewaschen wird. Es wurde ein Versuch angestellt, bei dem das von Dextrin und Zucker befreite Mehl mit 1 %-iger Milchsäure von 45° ausgezogen wurde. Die vereinigten Filtrate wurden nach genauem Neutralisieren auf 50 ccm eingeengt und mit Alkohol im Überschuß versetzt. Ein Niederschlag entstand hierbei aber nicht. Es ist also anzunehmen, daß die fraglichen Stoffe bei der fabrikmäßigen Stärkebereitung in lösliche Form übergeführt und ausgewaschen werden.

Hierher scheint auch die Beobachtung zu gehören, daß Mehl, welches längere Zeit mit Wasser angerührt stehen gelassen war, bei der Stärkebestimmung niedrigere Ergebnisse lieferte (vergl. Teil 2 Anm. 1).

Auf eine Isolierung der fraglichen Stoffe aus dem Mehle mußte ich demnach leider verzichten, und es erscheint mir fraglich, ob dieselbe überhaupt durchführbar sein wird.

Ich vermute, daß diese Stoffe Glieder der physiologisch-chemischen Reihe zwischen Stärke und Zucker darstellen, welche im lebenden Stärkekorn sowohl wie in den daraus hergestellten Mahlprodukten vorhanden sind und vielleicht die Mittelglieder zwischen Stärke und Amylodextrin bilden. Sie stehen der Stärke offenbar so nahe, daß sie auf chemischem Wege mit den heutigen Mitteln von ihr nicht getrennt werden können. Andererseits sind sie von der Stärke doch soweit physiologisch oder chemisch verschieden, daß sie die charakteristische Blaufärbung mit Jod nicht mehr geben.

Vielleicht sind sie identisch mit den von W. Syniewski[1]) erwähnten, zwischen Stärke und Amylogen stehenden Produkten. Nach Syniewski entstehen die aus Kartoffelstärke durch kochendes Wasser bei gewöhnlichem und bei höherem Druck (sowie durch Kalilauge oder Natriumsuperoxyd) erhaltenen Körper, die auf Fehling'sche Lösung nicht reduzierend wirken, durch sogenannte Karbinolhydrolyse. Das einfachste karbinolhydrolytische Produkt ist nach ihm das Amylogen, das die Zusammensetzung $C_{54}H_{96}O_{48}$ besitzt. Das Molekül der Stärke und „aller zwischen Stärke

[1]) Liebig's Annalen **309**, 282.

und Amylogen“ stehenden karbinolhydrolytischen Produkte der Stärke besteht aus einer großen, vorläufig unbestimmbaren Anzahl von Amylogen-Molekülen, die untereinander anhydridartig gebunden sind. Diese Bindungen finden zwischen Karbinolgruppen statt. Die Zusammensetzung aller dieser Körper kann durch die allgemeine Formel $(C_{54}H_{96}O_{48})^n - (3n - x)\,H_2O$ ausgedrückt werden, in welcher n unbekannt und x von 0 bis 3 n veränderlich ist.

Es liegt daher kein Grund vor, zur Zeit diese noch nicht isolierten Stoffe analytisch nicht mit der eigentlichen Stärkesubstanz unter dem Kollektivnamen „Stärke“ zusammenzufassen und als solche zu bestimmen. Ich glaube daher mit einigem Rechte meine gewichtsanalytische Stärkebestimmung solange als die zur Zeit genaueste bezeichnen zu dürfen, bis es gelungen sein wird, die erwähnten stärkeähnlichen Stoffe von der eigentlichen Stärkesubstanz zu trennen und für sich zu bestimmen.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Lebenslauf.

Verfasser dieser Arbeit Heinrich Ferdinand Witte wurde am 21. Janu 1875 geboren in Merseburg als Sohn des Königlichen Professors und Konrekto am Domgymnasium Dr. Ferdinand Witte und seiner Ehefrau Marie, geb. Seffne evangelischer Religion.

Von der Oberprima genannter Anstalt abgegangen, lernte er in Nordhause als Apotheker, bestand in Erfurt die Gehilfenprüfung mit dem Prädikate „gut“ un war in verschiedenen Städten als Gehilfe tätig.

Nach dreisemestrigem Studium in Halle — im letzten Semester war er auc Vorlesungs-Assistent bei Herrn Professor Dr. Doebner — bestand er die Staats prüfung als Apotheker mit dem Prädikate „sehr gut“, bestand im vierten Semeste die Verbandsprüfung für Chemiker und bezog im folgenden Semester die Universit Breslau, wo er zugleich ein Jahr lang als Einj.-Freiw. Militärapotheker zur chem Abteilung des hygien.-chem. Laboratoriums des Sanitätsamtes 6. A. K. komman diert war.

Nach Halle zurückgekehrt, arbeitete er im Versuchslaboratorium des landwirtsch Instituts der Universität Halle unter Leitung des Herrn Professor Dr. Baumert zuerst als wissenschaftlicher Hilfsarbeiter, zuletzt als Assistent, bestand die Staats prüfung für Nahrungsmittelchemiker mit dem Prädikate „sehr gut“ und wurde darauf als Assistent am chemischen Institute angestellt.

Während seiner sechssemestrigen Studienzeit in Halle genoß er den Unterricht der Herren Professoren Dr. Dr. Volhard, Baumert, Doebner, Klebs, Mez, Dorn, Haym †, Riehl, Vaihinger und anderer, denen er an dieser Stelle seinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen sich gestattet.

YC 21560